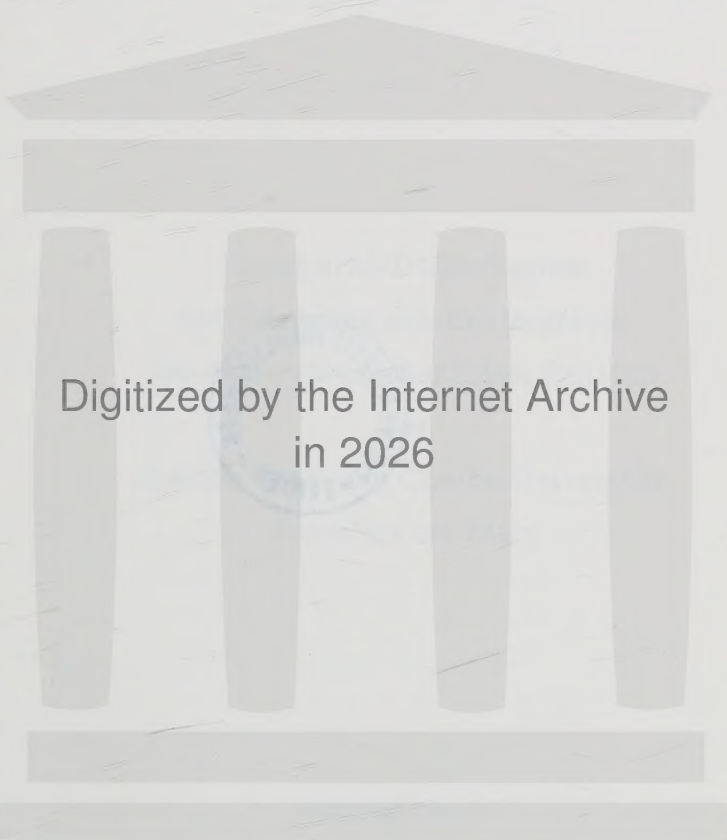


Anwendbarkeit der Van-Deemter-Gleichung
für klassisch gepackte gaschromatographische
Kolonnen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Horst-Dietrich Papendick
aus Königsberg/Pr.

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546410_0039



Anwendbarkeit der Van-Deemter-Gleichung
für klassisch gepackte gaschromatographische
Kolonnen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Horst-Dietrich Papendick
aus Königsberg/Pr.

1966

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
in Frankfurt am Main

Dekan : Prof. Dr. H. Staude

1. Gutachter : Prof. Dr. I. Halász

2. Gutachter : Prof. Dr. J. Stauff

Tag der mündlichen Prüfung : 27. 5. 1966

Meinen Eltern gewidmet

INHALTSANGABE

	Seite
I. Einleitung.	7
1.) Die allgemeine Form der van-Deemter-Gleichung.	7
2.) Das Thema dieser Arbeit.	8
II. Diskussion über die Bedeutung der van-Deemter-Gl.	8
1.) Einführung.	8
2.) Die van-Deemter-Gleichung.	9
3.) Erweiterungen der van-Deemter-Gl.	14
4.) Bedeutung der einzelnen van-Deemter-Konstanten.	17
a) λ = Packungsfaktor.	17
b) γ = Labyrinth-Faktor.	19
c) d_f = effektive Filmdicke.	19
III. Die van-Deemter-Gleichung als einfachste Form einer verkürzten Potenzreihe (Laurent-Reihe).	20
IV. Die Apparatur.	26
1.) Totvolumina und Totzeit.	26
2.) Temperaturkonstanz.	31
3.) Nullpunktmarke und Papiergeschwindigkeit.	33
4.) Durchführung der Versuche.	33
a) Güte der Kolonne.	34
b) Konstanz der eingestellten Versuchsbed.	34
c) Mehrfache Ausführung der Versuche.	38
V. Auswertung.	38
1.) Methode der Peakauswertung.	38
2.) Vergleich der verschiedenen Peakauswertungen.	39
3.) Fehler der Einzelmessung.	40
4.) Grundlage und Gang der automatischen Berechnung.	42
5.) Angabe der Ergebnisse in Tabellenform.	48
6.) Bewertung der Ergebnisse.	58
a) $\underline{a}$ -Wert und λ , der Packungsfaktor.	58
A) Streuung der Werte für eine Kolonne.	58
B) Fehler der ermittelten $\underline{a}$ -Werte.	59

γ) Systematik des <u>a</u> -Wertes.	60
b) Der <u>b</u> -Term bzw. γ.	61
c) Der <u>c</u> -Term bzw. d _f .	62
VI. Zusammenfassung.	64
VII. Anhang (Diagramme).	65
Verzeichnis der verwendeten Symbole.	70
Literaturverzeichnis.	

I 1 Die allgemeine Form der van-Deemter-Gleichung.

Die Gasverteilungschromatographie wurde im Jahre 1952 von A.T.P. James und A.J.P. Martin entwickelt (1), die auch in ihrer ersten Veröffentlichung eine theoretische Behandlung dieser neuen Anwendung der allgemeinen Chromatographie aufstellten. Sie verglichen hier, wie schon in einer früheren Arbeit über Verteilungschromatographie (2), die gaschromatographische Kolonne mit einer Destillierkolonne, die kontinuierlich mit Füllkörpern beschickt ist. Dafür hatte Peters (3) im Jahre 1922 den Begriff eines "Höhenäquivalents eines theoretischen Bodens" (H.E.T.P.) geprägt. Diese vermeintlich korrespondierende Grösse wurde nun auch zur Klassifizierung der verwendeten gaschromatographischen Kolonnen und zur Grundlage jeder Theorie herangezogen.

Im Jahre 1956 veröffentlichten J.J. van Deemter und Mitarbeiter (4) eine grundlegende Arbeit, in der sie noch einmal die "plate" - (Boden) - Theorie behandelten und dann dieser eine "rate" - (kinetische) - Theorie gegenüberstellten. Sie betrachteten dabei ein differentiell Kolonnenstück und registrierten alle Veränderungen, die beim Durchgang einer Substanz auftreten. Auf diesem Wege kommt man, genau wie James und Martin, zu Peakformen von der Art der Poissonverteilung für kleine $\underline{n}$ bzw. der Gaussverteilung für grosse $\underline{n}$, wobei $\underline{n}$ die Anzahl der Gleichgewichte (Böden) ist. Die Gleichung, die sie dabei aufstellten und die seitdem den Namen van-Deemter-Gleichung trägt, lautet:

$$1. \quad h = \frac{2 \cdot \delta \cdot D_g}{u} + 2 \cdot \lambda \cdot d_p + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k' \cdot u \cdot d_f^2}{(1 + k')^2 \cdot D_L}$$

oder in der bekannten Kurzform:

$$2. \quad h = \frac{b}{u} + a + c \cdot u$$

(Die Bedeutung der einzelnen Zeichen ist der Zusammenstellung der Symbole am Ende der Arbeit zu entnehmen.)

Im Gegensatz zu van Deemter kann man die Ansicht vertreten, dass diese Gleichung nichts anderes ist, als die verkürzte Form der

der allgemeinen Potenzreihe:

$$h = \dots + b u^{-1} + a u^0 + c u^1 + \dots$$

I 2) Das Thema dieser Arbeit.

An Hand von Versuchen soll gezeigt werden, dass sich die Konstanten für eine Kolonne entgegen den Voraussagen von van Deemter nicht als konstant erweisen, wenn man die Versuchsbedingungen ändert. Nach der Theorie müssten die den a-, b- und c-Termen zugrunde liegenden Konstanten λ , γ und d_p unabhängig von der Temperatur, dem Ausgangsdruck und der Belegung sein, wenn man die entsprechenden Werte einsetzt.

Dazu wurden in einer für diese Zwecke besonders geeigneten Apparatur klassisch gepackte Kolonnen unter Variierung der Temperatur, des Ausgangsdruckes und der Belegung durchgemessen. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Methode des kleinsten Fehlerquadrates auf einer elektronischen Rechananlage berechnet.

II) Diskussion über die Bedeutung der van-Deemter-Gleichung.

II 1) Einführung.

Es ist hier weder der Rahmen noch der Anlass, die van-Deemter-Gleichung in allen Einzelheiten abzuleiten. Das ist in der Originalarbeit (4) aber auch in verständlicherer Form in mehreren zusammenfassenden Arbeiten nachzulesen (5, 6, 7). Und doch kann man in diesem Zusammenhang nicht verzichten, auf die Grundlagen der Ableitung hinzuweisen, denn nur im bewusst herausgearbeiteten Gegensatz zu ihnen ist es möglich, im Rahmen einer Diskussion über die einzelnen Glieder der van-Deemter-Gleichung den wahren Gehalt dieser Grössen zu bewerten. Der Aufwand ist aber mit Absicht klein gehalten, da es nicht im Einzelnen interessiert, wie man zu den Ausdrücken selbst und vor allem - rein mathematisch gesehen - von Gleichung zu Gleichung kommt. Und doch wird ein Teil der Zwischengleichungen hier wiedergegeben, um damit zu zeigen, wie groß der formelmässige Aufwand schon bei einer bewusst vereinfachten Behandlung wird, und wie stark man, trotz allem, noch nachträg-

lich weiter vereinfachen muss, um zu überschaubaren Lösungen zu gelangen.

Die Chromatographie wird, abgesehen von Art und Technik, in vier Gruppen eingeteilt, je nach der Kombination zweier Grundannahmen, die den linearen bzw. nichtlinearen Verteilungskoeffizienten und die Fähigkeit zur augenblicklichen Gleichgewichtseinstellung betrifft. Für die "plate" - (Boden) - Theorie mussten beide Idealisierungen, also linearer Verteilungskoeffizient und thermodynamisches Gleichgewicht, herangezogen werden. Für die "rate" (kinetische) - Theorie fällt die zweite fort. Der Formelaufwand erhöht sich dadurch ganz beträchtlich. Will man auch die andere Idealisierung - den linearen Verteilungskoeffizienten - wegfallen lassen, dann ist nach der Meinung von Purnell eine strenge Durchrechnung überhaupt nicht mehr möglich (5).

II 2) Die van-Deemter-Gleichung.

Wie gesagt, wird hier ein linearer Verteilungskoeffizient und die Nichteinstellung des thermodynamischen Gleichgewichts vorausgesetzt. Diese Annahme hat C. Giddings in seiner Theorie vom "lokalen Ungleichgewicht" (8) ausgebaut. Dass man von diesem Ansatz in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie ausgehen kann, liegt an einer recht guten Annäherung an den linearen Verteilungskoeffizienten für das System Gas - Flüssigkeit. Für die Gas-Adsorptions-Chromatographie dagegen ist diese Ableitung nur eine grobe Näherung.

Auf eine kurze Form gebracht kann man die van-Deemter-Gleichung folgendermassen entwickeln:

Der Grundgedanke sieht so aus: Betrachtet wird ein Abschnitt Δx der Kolonne und es werden alle Veränderungen registriert, während ein Peak hindurchwandert. Bei dieser Behandlung des Problems ist ein besonderes Augenmerk auf die Geschwindigkeit u des Trägergases zu richten. Für die einzelnen Sorptions - Desorptionsschritte und für die Diffusion ist die jeweils tatsächliche Geschwindigkeit ausschlaggebend. Diese ändert sich beträchtlich:

1) In der Längstrichtung der Kolonne (hier spielt die Kompressibilität und der Faktor p_1/p_0 eine grosse Rolle),

2) senkrecht zur Längstachse (hier sei nur an das parabolische Geschwindigkeitsprofil erinnert, das Golay (9) für offene Kapillarkolonnen beschrieben hat, von den neuerdings beobachteten Grössenverteilungen in der Packung ganz abgesehen (10) und

3) besonders innerhalb der kleinen "Kanäle", die sich aufgrund der Packung ausbilden.

Denn bei den letzteren wird sich durch die Reibung ebenfalls ein parabolisches Profil herausbilden und zudem wird noch ein Geschwindigkeitsprisma entstehen, je nach dem Durchmesser der "Kanäle". Deshalb wäre für die Geschwindigkeit eine doppelte Integration über die Fläche und über die Länge erforderlich. Da man hierbei die zu integrierenden Grundgrössen, die Geschwindigkeiten innerhalb der "Kanäle" und ihr Profil, nicht messen kann, ist man auf mehr oder weniger globale Näherungen angewiesen. James und Martin (1) definierten eine mittlere Geschwindigkeit des Trägergases aus der "Durchbruchzeit geteilt durch die Kolonnenlänge" und berechneten daraus die Geschwindigkeit am Kolonnenende. Van Deemter nimmt als Geschwindigkeitsmass die "superficial velocity", eine abstrakte Grösse, da sie das "Durchbruchvolumen, geteilt durch das Volumen der leeren Kolonne", darstellt. Eine weitere in der Literatur verwendete Geschwindigkeit ist die "Geschwindigkeit der bewegten Phase", wobei das freie Gasvolumen, (d.h. nur der Inhalt der offenen "Kanäle" wird hier betrachtet, alles stationäre Gas in den Poren wird nicht in Betracht gezogen,) an die Stelle des Volumens der leeren Kolonne tritt.

In den betrachteten Kolonnenabschnitt Δx strömt durch Konvektion die Menge

$$4. \quad u \cdot c_g$$

während zur gleichen Zeit durch die obere Begrenzung der Anteil

$$5. \quad u (c_g + \Delta c_g)$$

abfließt, da die Konzentration im Abschnitt Δx nicht gleich geblieben zu sein braucht (das wäre nur im Peakmaximum annähernd der Fall.) Des weiteren trägt zur Konzentrationsänderung im Abschnitt die Diffusion bei und zwar mit einem sogenannten effektiven

Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Dieser wird eingeführt, da neben der Longitudinaldiffusion in der Gasphase auch noch eine sog. "eddy" - Diffusion berücksichtigt werden soll. Letztere erhält man aufgrund der Kanalbildung durch die Packung, da der Störeffekt der einzelnen "Kanäle" mit ihren verschiedenen Geschwindigkeiten formal als Diffusion beschrieben werden kann. Aber auch die Longitudinaldiffusion muss infolge der Packung mit einem Korrekturglied versehen werden, da das Trägergas gezwungen wird, mehr oder weniger grosse Umwege zu wählen. Der die Grösse und Richtung der Diffusion bestimmende Faktor ist effekt. Diffusionskoeffizient mal Konzentrationsgradient an der betrachteten Stelle, also:

$$6. \quad D_{\text{eff}} \left(\frac{dc_g}{dx} \right) \quad 7. \quad D_{\text{eff}} \left(\frac{dc_g}{d(x+\Delta x)} \right)$$

Als dritter Anteil an der Konzentrationsänderung ist der sogen. Massenübergang von der Gasphase zur stationären Phase zu berücksichtigen. Der Begriff Massenübergang soll den Vorgang Sorption - Desorption beschreiben, weil dabei "Massen", d.h. effektive Stoffmengen zwischen den Phasen ausgetauscht werden. Dieser Anteil besteht aus

$$8. \quad \Delta \cdot (K \cdot c_{II} - c_I)$$

Die Materialbilanz für das Einheitsvolumen, das parallel zur Querschnittsfläche liegt, sieht dann so aus:

$$9. \quad F_I \frac{\partial c_I}{\partial t} = F_I \cdot D \frac{\partial^2 c_I}{\partial x^2} - F_I u \frac{\partial c_I}{\partial x} + (K \cdot c_{II} - c_I) \cdot \Delta$$

$$10. \quad F_{II} \frac{\partial c_{II}}{\partial t} = (c_I - K c_{II}) \cdot \Delta$$

Die Lösung dieser beiden Differentialgleichungen ist nach L. Lapidus und N.R. Amundson (11) für die Annahme einer sehr kurzen Aufgabezeit $c_0 \cdot t_0$:

$$11. \quad \frac{c_I}{c_0} = \frac{x \cdot t_0}{2 \cdot t \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp \left(- \frac{(x - ut)^2}{4 \cdot D \cdot t} - \frac{\Delta \cdot t}{F_I} \right) + \int_0^t \frac{x \cdot t_0}{2 t' \sqrt{\pi \cdot D \cdot t'}} \exp \left(- \frac{(x - ut')^2}{4 \cdot D \cdot t'} \right) F(t') dt'$$

mit

$$12. \quad F(t') = \left(\frac{\alpha^2 K \cdot t'}{F_I F_{II} (t - t')} \right)^{\frac{1}{2}} \exp. \left(- \frac{\alpha K}{F_{II}} (t - t') - \frac{\alpha t'}{F_I} \right) \cdot \\ \cdot I_1 \left\{ 2 \left(\frac{\alpha^2 K t' (t - t')}{F_I \cdot F_{II}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Um diese Gleichungen zu vereinfachen, führte van Deemter sogenannte Vermischungsstufen und Übergangseinheiten ein und erklärt, dass das Gleichungssystem für eine grosse Zahl dieser neuen Grössen in eine übersichtlichere Form gebracht werden kann. Mit diesen Definitionen und unter der Voraussetzung, dass diese neuen Begriffe gewisse Grössenordnungen nicht unter- bzw. überschreiten, kann man obige Gleichungen zu einer Gauss-Funktion reduzieren:

$$13. \quad \frac{c_I}{c_o} = \frac{\beta \cdot t_o}{\sqrt{2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \exp. \left(- \frac{(\frac{x}{u} - \beta t)^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \right)$$

mit

$$14. \quad \frac{1}{\beta} = 1 + \frac{F_{II}}{F_I K}$$

$$15. \quad \sigma_1^2 = 2 \cdot \frac{D \cdot x}{u^3}$$

$$16. \quad \sigma_2^2 = 2 \beta^2 \frac{F_{II}^2 \cdot x}{\alpha F_I K^2 u}$$

Die weitere Durchrechnung erfolgt bei van Deemter zuerst am Beispiel des Ionenausschlussverfahrens an Ionenaustauschern, da sich dieses Medium infolge der guten Kugelform der Austauscher und der definierten Diffusion in ihnen besonders eignet.

Den allgemeinen Massenübergangskoeffizienten kann man in den für die bewegliche und den für die stationäre Phase zerlegen:

$$17. \quad \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_I} + \frac{K}{\alpha_{II}}$$

Für α_I gilt bei laminarem Fluss nach S. Ergun (12):

$$18. \quad \alpha_I = a_p k_I = \frac{25}{6} \frac{D_I a_p^2}{F_I}$$

Für die Diffusion in einen Partikel hinein ist der Massenübergangskoeffizient definiert als:

$$19. \quad -D_{II} \left(\frac{dc}{dr} \right)_{\text{Oberfl.}} = k_{II} (c_{\text{Oberfl.}} - c_{\text{Durchschn.}})$$

wobei $c_{\text{Oberfläche}}$ die Konzentration an der Oberfläche des Flüssigkeitsfilms bzw. des Ionenaustauscherkorns ist und $c_{\text{Durchschnitt}}$ die entsprechende Grösse im Innern sein soll. Nimmt man an, dass die Konzentration an der Oberfläche nicht allzusehr verschieden ist von der des Durchschnitts, (was für sehr dünne Filme in erster Näherung bestimmt gilt) dann ist:

$$20. \quad \alpha_{II} = a_p k_{II} = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{D_{II} a_p}{d_p}$$

Für α ergibt sich daraus zusammen:

$$21. \quad \frac{1}{\alpha} = \frac{6}{25} \frac{F_I}{D_I a_p^2} + \frac{3}{2\pi^2} \frac{K d_p}{D_{II} a_p}$$

Auch der Longitudinaldiffusionskoeffizient D_{eff} muss, wie schon gesagt, in zwei Glieder zerlegt werden, und zwar in D_I und E . D_I entspricht dem mit dem sogen. Labyrinthfaktor 2γ multiplizierten Diffusionskoeffizienten der Gasphase D_g und E ist $E = 2\lambda u d_p$, was nach van Deemter eine "vernünftige Annäherung" sein soll, die man anscheinend nicht näher begründen muss. Führt man all diese Grössen in die Ursprungsgleichung ein, dann ergibt sich:

$$22. \quad \frac{h}{d_p} = 2\gamma \frac{D_I}{u d_p} + 2\lambda + C \cdot \frac{u d_p}{D_I}$$

mit

$$23. \quad C = \frac{\frac{F_I^2}{75(1-F_I)^2} + \frac{F_I \cdot K \cdot D_I}{2\pi^2(1-F_I) D_{II}}}{\left(1 + K \frac{F_I}{F_{II}}\right)^2}$$

Für Gas-Flüssigkeits-Verteilungs-Chromatographie kann man einige

Vereinfachungen einführen: Statt d_p im Massenübergangsglied kann man d_f setzen, die "gemittelte Filmdicke." (Was das im Einzelnen ist, worüber gemittelt und was als Grundlage genommen wurde, wird bei van Deemter nicht angegeben.) Des weiteren kann man den Massenübergangsterm der Gasphase für klassisch gepackte Kolonnen weitgehend vernachlässigen. Dann gilt:

$$24. \quad h = \frac{2\delta D_I}{u} + 2\lambda d_p + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{K \cdot \frac{F_I}{F_{II}} \cdot u \cdot d_f^2}{\left(1 + K \frac{F_I}{F_{II}}\right)^2 \cdot D_{II}}$$

II 3) Erweiterungen der van-Deemter-Gleichung.

Schon die ersten Erfahrungen mit der van-Deemter-Gleichung gaben zu erkennen, dass diese Form zu viele Vereinfachungen enthält. Es hat seit dieser Zeit nicht an Versuchen gefehlt, diese Gleichung zu verfeinern und auszubauen. Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet war die von Jones (13), die er im Dezember 1956 in Memphis, Tenn., USA, vortrug. Für Jones war einerseits das Fehlen eines Massenübergangsterms für die Gasphase und andererseits der seiner Meinung nach überflüssige "eddy"-Diffusions-Term der entscheidende Ansatzpunkt. Seine Gleichung lautete deshalb:

$$25 \quad h = \frac{b}{u} + eu$$

wobei sein b-Term mit dem von van Deemter übereinstimmte und der e-Term den Massenübergang in der Gasphase ausdrücken sollte. Inzwischen hatte auch van Deemter erkannt, dass für viele Fälle seine eben erwähnte Vernachlässigung nicht zutrifft und aus diesem Grunde seine Gleichung folgendermassen erweitert: (14)

$$26. \quad h = a' + b' \frac{D_g}{u} + c' \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_f^2 \cdot u}{D_L} + d' \frac{k'^2}{(1+k')^2} \frac{d_m^2 \cdot u}{D_g}$$

Auf der Konferenz in Cincinnati, Ohio, USA, im Februar 1957, schlug Jones vor, an die erweiterte van-Deemter-Gleichung seinen e-Term anzuhängen: (15)

$$27. \quad h = a' + \dots + e \cdot \frac{1}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_s^2 \cdot u}{D_g}$$

Später, nachdem R. Kieselbach (16) zwischen seinen Messergebnissen und der van-Deemter-Jones-Gleichung Differenzen entdeckte, erweiterte Jones (17) diese Gleichung um ein weiteres Glied:

$$28. \quad h = a' + \frac{2\delta D_g}{u} + C_1 \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_f^2 \cdot u}{D_L} \\ + C_2 \left(\frac{k'^2}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_g^2 \cdot u}{D_g} \right) + C_3 \frac{d_p^2 \cdot u}{D_g} \\ + \frac{2\beta (C_2 C_3)^{1/2} k'}{(1+k')} \cdot \frac{d_g d_p \cdot u}{D_g}$$

Aber diese Gleichung ist nicht so empirisch, wie es nach dieser Einführung den Anschein hat. Der Ausgangspunkt ist hier

$$29. \quad h = \frac{\sigma^2}{L}$$

und

$$30. \quad \sigma^2 = \sum_1^i \sigma_i^2$$

wobei aber die Varianzen nicht voneinander unabhängig zu sein brauchen:

$$31. \quad \sigma_{x,y}^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + 2\beta_{x,y} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y$$

Der Faktor $\beta(x, y)$ ist der Abhängigkeitsfaktor der Variablen x und y . Ist $\beta = 1$, dann besteht eine vollständige Abhängigkeit, z.B. $x = a \cdot y$; ist $\beta = 0$, dann sind x und y voneinander vollkommen unabhängig. Zwischen $\beta = 0$ und $\beta = 1$ liegen alle Grade der

Abhängigkeit:

Mit diesem Konzept kommt Jones auf insgesamt vier neue Konstanten: C_1 , C_2 , C_4 und C_5 , womit sich mit

$$32. \quad C_3 = C_4 \cdot C_5^2$$

die drei in der Gleichung vorkommenden bilden. Hinzu muss man hier noch die beiden Konstanten $\underline{a}$ und $\underline{b}$ (bzw. γ und λ) rechnen, so dass man schon daraus einige Schlüsse über die Art der Ableitung ziehen kann.

Eine zusätzliche Erweiterung schlug C. Giddings (18) vor, der die Ansicht vertritt, dass der $\underline{a}$ -Term nicht geschwindigkeitsunabhängig ist. Daher wollte er für $\underline{a}$ den neuen Faktor

$$33. \quad \underline{a} = \frac{2 \lambda d_g}{1 + \frac{4 \lambda D_g}{u \cdot \beta^2 d_p}}$$

eingeführt wissen, wobei β^2 eine geometrische Konstante ist, die vom Abstand der "Kanäle" untereinander abhängt.

Eine weitere Form der van-Deemter-Gleichung entwickelte Golay (9) für die offenen Kapillarkolonnen. Er führte den Begriff der dynamischen Diffusion ein. Sie entsteht aus der schon erwähnten parabolischen Geschwindigkeitsverteilung in offenen Röhren, und ein Peak diffundiert auseinander, je nachdem, in welchem Geschwindigkeitsbereich sich die einzelnen Moleküle aufhalten. Die Golay-Gleichung erhält dann die Form:

$$34. \quad h = \frac{2 D_g}{u} + \frac{1 + 6 k' + 11 k'^2}{24 (1 + k')^2} \cdot \frac{u \cdot r^2}{D_g} + \frac{k'^3}{6 (1 + k')^2} \cdot \frac{u \cdot r^2}{d^2 \cdot D_L}$$

Wie man sieht, fällt hier der $\underline{a}$ -Term fort und beim $\underline{b}$ -Term wird die Konstante $\gamma = 1$, weil aufgrund des Fehlens einer Packung ein "Labyrinth"-Faktor keinen Sinn mehr hat. Der c_1 -Term hat hier übrigens eine Form, wie er sie nach der Jones-Ergänzung zur van-Deemter-Gleichung haben sollte.

Die hier aufgezählte Auswahl der Erweiterungen der allgemeinen Form der Gleichung hat eines gemeinsam: Die Formeln werden immer unförmiger und die Zahl der Konstanten wächst. Da man aber mit einer genügend grossen Anzahl von Konstanten einfach alles beschreiben kann, so sagt die "Vollkommenheit" der Gleichungen, d.h. ihre Fähigkeit, die Wirklichkeit gut wiederzugeben, nichts über ihren "ehrlichen" physikalischen Sinn aus, es sei denn, diese Konstanten wären unabhängigen Messungen zugänglich. Und das ist bei der Gas-Chromatographie leider nicht möglich. Was man misst, sind die relativen Peakbreiten und damit die "h-Werte", aus denen man dann alles andere ableiten muss.

II 4) Die Bedeutung der einzelnen van-Deemter-Konstanten.

Es ist daher ratsam, noch einmal auf die einfache Form der van-Deemter-Gleichung zurückzugehen, und der Reihe nach zu prüfen, welche Substanz die einzelnen Konstanten enthalten, und was man in der Literatur darüber angeführt hat.

a) λ , der Packungsfaktor.

In der ursprünglichen van-Deemter-Gleichung wurde der geschwindigkeitsunabhängige Term mit dem - wie schon Jones sagte - unglücklichen Namen "eddy"-Diffusion belegt. Wie beschrieben, sollte er dadurch entstehen, dass die Teile auseinanderdiffundieren, je nachdem, ob sie sich in einem "schnellen" oder "langsamen" Kanal - immer in Richtung der Längstachse der Kolonne betrachtet - aufhalten. Dass sich die "Kanäle" überhaupt ausbilden, hängt mit der Packung zusammen, und man nimmt als Vereinfachung wohl nicht zu Unrecht an, dass ihre Länge in grober Näherung mit dem Partikeldurchmesser zusammenfällt. Aus diesem Grunde wird λ der Packungsfaktor genannt. Die Grösse der "eddy"-Diffusion soll geschwindigkeitsunabhängig sein. Man kann sich das so erklären, dass mit zunehmender Geschwindigkeit des Trägergases auch die Differenz in den Kanälen zunimmt, wodurch die geringere Zeit zum "Diffundieren" wohl in erster Näherung ausgeglichen wird. Wie gerade schon die Parantese andeutet, kann man hier von einer Diffusion eigentlich nicht sprechen. Darum ist die von Jones vorgeschlagene Bezeichnung "multiple path"-Koeffizient entschieden einleuchtender.

Seitdem nun Giddings angezweifelt hat, ob der $\underline{a}$ -Term wirklich von der Geschwindigkeit unabhängig ist, (18) wird sein physikalischer Sinn immer fragwürdiger. Nachdem dazu zu den sehr kleinen Werten von $\underline{a}$ auch noch negative $\underline{a}$ -Werte gefunden wurden (19), wird eine Interpretation immer schwieriger. Denn ein negatives $\underline{a}$ bedeutet nach der bisherigen Theorie, dass die Gasmoleküle immer die zur Konzentrationsvergrösserung richtigen Kanäle aufsuchen, was nicht nur als Bild absurd ist, sondern auch gegen den Entropiesatz verstösst.

In der Arbeit von van Deemter wurde der $\underline{a}$ -Term in die Abhängigkeit der Teilchengrösse d_p gebracht, was wohl offensichtlich nur geschah, da damals noch zu wenig korrekte Messergebnisse vorlagen. Denn seitdem wurden für $\underline{a}$ so verschiedene Werte gefunden, dass die Beziehung

$$35. \quad \underline{a} = 2\lambda d_p$$

ganz augenscheinlich nicht stimmt. So haben z.B. Bohemen und Purnell (19) folgende $\underline{a}$ -Werte veröffentlicht, die sie mit engen Siebfractionen an Sil-O-Cel erhalten haben:

Tab. 1 $\underline{a}$ -Werte bei einer klass. gepackten Kolonne.

Kolonnenangaben und Betriebsbedingungen siehe (19).

d_p [mm]	$\underline{a}$ [mm]	λ
0,8 - 0,5	0,39	0,3
0,5 - 0,4	0,27	0,3
0,4 - 0,3	0,33	0,5
0,3 - 0,25	(-0,19)	(-0,35)
0,15 - 0,10	(-0,11)	(-0,44)

Auch die Ergebnisse von Kieselbach (16) sprechen gegen eine direkte Beziehung zwischen $\underline{a}$ und d_p , denn er erhielt für drei verschiedene Partikelgrössen ($d_p = 0,5 - 0,2$ mm, $0,15 - 0,12$ mm und $0,10 - 0,08$ mm) praktisch den gleichen $\underline{a}$ -Term (0,07 und 0,08 mm), für drei verschiedene Belegungen bei gleicher Korngrösse dagegen grosse Differenzen ($d_p = 0,15 - 0,12$ mm, $\underline{a} = 0,08 - 0,16$ mm)

b) γ , der Labyrinth-Faktor.

Der b-Term wird auch der Longitudinal-Diffusionsterm genannt. Die Diffusion ist proportional der Zeit, die zur Verfügung steht und damit umgekehrt proportional der Geschwindigkeit:

$$36. \quad b = \frac{2 \cdot \gamma \cdot D_g}{u}$$

Die Ableitung dieses Ausdrucks stammt aus der eindimensionalen Behandlung des Diffusionsvorganges mit Hilfe der Einstein-Beziehung. Dabei erhält man für die Grösse der Diffusion den Wert:

$$37. \quad x = \frac{2 D_g}{u}$$

Der Faktor γ , der Labyrinthfaktor, soll die Beeinflussung der Diffusion durch die verschiedenen langen Wege berücksichtigen, die die Gasmolekeln aufgrund der Packung zurücklegen. Nach van Deemter (4) soll γ einen Wert zwischen 0,5 und 1,0 haben. Purnell sagt in seinem Buch (5), dass der Wert von γ nie über 1,0 steigen kann. Er untermauert seine Meinung folgendermassen: Aufgrund des Geschwindigkeitsprofils in der Kolonne muss eine gewisse Diffusion auftreten. Gegen dieses Profil arbeiten nun aber Ausgleichseffekte, die bewirken, dass durch den Fluss des Trägergases quer zur Kolonnenachse eine scheinbare Verminderung dieser Diffusion auftritt. Golay (20) hat dafür den Namen "Anastomosis" eingeführt, was in diesem Falle etwa "Fluss durch Parallelverbindungen" bedeutet. Eigene Messungen ergaben Werte zwischen 0,77 und 1,17. Nach der Erklärung von Purnell würde das bedeuten, dass bei Werten über 1,0 der oben angeführte Umwegeffekt den Anastomosiseffekt übersteigt. Ob damit die Sache besser erläutert ist, bleibt recht zweifelhaft.

Die Werte für γ zeigen eine gewisse Streuung, so dass man auch in diesem Falle nicht von einer wahren Konstanten reden kann, jedoch zeigt γ von allen van-Deemter-Konstanten noch die geringsten Abweichungen.

c) d_f , die effektive Filmdicke.

Diese Konstante ist von ihrem physikalischen Sinn her am leichtesten zu definieren und am schwersten zu messen. Denn es gibt ver-

schiedene Möglichkeiten, den Wert von d_f zu bestimmen, und alle diese Messmethoden werden andere Werte ergeben. Am sichersten ist da schon die allgemein angewendete Berechnung, bei der man in den gemessenen c-Term alle bekannten Fakten einsetzt und so d_f bestimmt. Als anderes Verfahren könnte man die Division des Flüssigkeitsvolumens durch die leicht zu messende Oberfläche des Trägers anwenden. Man weiss aber, dass dabei viel zu kleine Werte für d_f erhalten werden, da die Oberfläche nur zu einem Teil benetzt ist. Wie man aus Messungen erhalten hat (21), ist die Verteilung der Flüssigkeit sehr ungleichmässig. Die Hauptmenge sitzt in den feinen Poren, wo sie in Form von kleinen Pfützen angereichert ist. Aus diesem Grunde ist auch der Ansatz für den c-Term hinfällig, da er von einem gleichmässigen Film ausgeht. Enge, mit Flüssigkeit gefüllte Poren passen gar nicht in dieses Bild. Zudem kommt noch, dass man einen wichtigen Faktor vergessen hat, und das ist der Einfluss des Trägers auf die Eigenschaften der Flüssigkeit. Dieser Einfluss ist aber ganz sicher sehr schwer zu messen. Denn wenn man bei gleicher Flüssigkeit den Träger ändert, dann weiss man nicht, aus welchen Quellen eventuell auftretende Abweichungen kommen. Dazu müsste man die Struktur des Trägers sehr genau kennen, und diese so auswählen, dass die Verteilung der Poren die Gleiche ist. Wie man aber d_f auch misst, bestimmt oder definiert, eines müsste immer herauskommen, und das ist, dass bei Variation von Temperatur und k' -Wert d_f für eine Kolonne nahezu konstant bleibt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messreihen ergaben aber, dass das nicht der Fall ist.

Abschließend ist zu sagen: Alle drei Konstanten sind - auch für dieselbe Kolonne - bei verschiedenen Arbeitsbedingungen nicht hinreichend konstant, so dass eine Theorie, die auf dieser Hypothese aufbaut, einigen berechtigten Zweifel aufkommen lässt.

III 1) Die van-Deemter-Gleichung als einfachste Form einer verkürzten Potenzreihe (Laurent-Reihe).

Die van-Deemter-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Grösse h von der Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}$. Trägt man in einem Diagramm die gemessenen Werte für h und $\bar{u}$ gegeneinander auf, so erhält man

eine parabelförmige Kurve. Die van-Deemter-Gleichung versucht nun mit Hilfe der Terme a, b und c diese Kurve möglichst genau zu erfassen. Eine Reihe von Messpunkten, und als solche wollen wir die Werte einer experimentell bestimmten h-gegen-ū-Kurve auffassen, lässt sich am besten in der Form eines Polinoms mit einer genügend grossen Anzahl von Variablen annähern. Setzen wir voraus, dass die h-Werte nur von der Geschwindigkeit als Variablen abhängen, - alle übrigen Parameter sollen im Laufe der Messungen konstant gehalten werden - dann wird

$$38. \quad h = f(\bar{u})$$

Diese Funktion kann von verschiedener Form sein; aus naheliegenden Gründen sei hier die der Potenzreihe gewählt. Dann wird die Gleichung für h etwa folgendes Aussehen erhalten:

$$39. \quad h = \dots + a\bar{u}^2 + b\bar{u}^{-1} + c\bar{u} + d\bar{u}^1 + e\bar{u}^2 \dots$$

Je nach dem gewünschten Grad der Genauigkeit kann man nun die inneren drei, fünf oder noch mehr Glieder verwenden. Für das Gebiet der Gaschromatographie kann man aus einer überschlägigen Fehlerbetrachtung leicht erkennen, dass eine Gleichung mit drei Gliedern vollkommen ausreicht, d.h. der Fehler, der durch das Weglassen der höheren Glieder gemacht wird, liegt weit unterhalb der Fehlergrenze der gemessenen Werte.

Es erhebt sich nun die Frage, was man aus einer derartigen Betrachtung gewonnen hat. Das ist schwer zu beantworten. Denn diese Behandlungsweise des Problems verspricht eigentlich keine neuen Erkenntnisse und Folgerungen für die Praxis. Und doch ist diese Betrachtungsweise nicht so nutzlos, wie es auf den ersten Blick erscheint. Zuerst ist es einmal wesentlich, dass man damit wieder auf die allein zu messenden Fakten der Gas-Chromatographie zurückgekommen ist. Denn ausser der "h-gegen-ū-Kurve" hat man doch nichts in Händen. Zudem ist es in diesem Falle viel offensichtlicher, dass die neuen Konstanten keine Kolonnenkonstanten sind, sondern nur für eine "h-gegen-ū-Kurve" gelten. Gegen diese Annahme, die durch sehr viele Messungen schon bestätigt ist, gab es bisher zu viele Einwände vom Sinngehalt der Konstanten her. Setzt man erst einmal voraus, dass die Grundlage dieser Konstanten

nur die möglichst gute Annäherung an die gemessene Kurve ist, dann wird man unbefangener an diese Werte herangehen. Dass man nachher den Faktoren wieder einen physikalischen Sinn gibt, ist keine Inkonssequenz, man hat ja nun die Möglichkeit, den in jeder Konstante verbleibenden unbestimmten Faktor als von Fall zu Fall variabel anzunehmen.

Sämtliche Einflüsse, die zur Grösse von $\underline{h}$ beitragen, kann man so in drei Anteile aufgliedern:

- 1.) Alle Effekte, die von der Geschwindigkeit unabhängig sind, werden sich in $\underline{a}$, den Faktor von $\bar{u}^0$, aufzeigen.
- 2.) Die Einflüsse, die umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit sind, findet man wieder im Term mit $\bar{u}^{-1}$.
- 3.) Und schliesslich werden sich alle Fakten, die zur Geschwindigkeit proportional sind, im Koeffizienten $\underline{c}$ von $\bar{u}^{+1}$ treffen.

Die van-Deemter-Gleichung sieht also als dreigliedrige Laurent-Reihe unter Berücksichtigung der bisherigen Benennung der Konstanten folgendermassen aus:

$$2. \quad h = \frac{b}{\bar{u}} + a + c \cdot \bar{u}$$

Die Bestimmung der Faktoren $\underline{a}$, $\underline{b}$ und $\underline{c}$ kann man nach dem bisher angewendeten Verfahren durchführen. Denn wenn man annimmt, dass für grosse Werte von $\bar{u}$ der Term $b/\bar{u}$ verschwindend klein im Verhältnis zu $c \cdot \bar{u}$ wird, dann ergibt die Steigung der Tangente in diesem Bereich den Wert von $\underline{c}$. Wenn man im Diagramm $\underline{h}$ gegen $1/\bar{u}$ aufträgt, kommt man auf gleiche Weise für sehr kleine $\bar{u}$ -Werte zur Grösse von $\underline{b}$. Der $\underline{a}$ -Wert sollte in beiden Fällen als Schnittpunkt der Tangenten mit der Ordinate herauskommen.

Eine viel genauere Methode ist die, dass man aus den Messpunkten und den zugehörigen $\bar{u}$ -Werten sogenannte Fehlergleichungen aufstellt, daraus die Matrix der Normalgleichungen ableitet und dann mit Hilfe der Kehrmatrix sowohl die Einzelwerte bestimmt als auch den zugehörigen Fehler. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, vor allem im Hinblick darauf, dass zur genauen Bestimmung der Einzelwerte auch die Angabe über den Fehler gehört. Denn nur so kann man sehen, ob die Abweichungen noch innerhalb

der Fehlergrenze liegen oder ob wirkliche Veränderungen aufgetreten sind.

Bisher wurde für die Geschwindigkeit immer die Grösse $\bar{u}$ eingesetzt. Dieser Ansatz hat den Vorzug, dass er den einzig messbaren Wert der Geschwindigkeit benutzt: $\bar{u}$ ist die Durchbruchzeit eines Inertgaspeaks dividiert durch die Kolonnenlänge. Den Nachteil dieser Betrachtungsweise kann man aber auch leicht einsehen. Der Diffusionskoeffizient für die Gasphase ist druckabhängig. Und wenn man $\bar{u}$ verwendet, dann muss man auch mit dem mittleren Kolonnendruck $\bar{p}$ rechnen. Einfacher ist es aber, man wählt für alle Fälle, wo der Diffusionskoeffizient in der Gasphase auftritt, die Geschwindigkeit am Kolonnenende. Dann ist der Wert von D_g bekannt, (entweder, wie in den meisten Fällen, für atmosphärischen Druck oder für den leicht zu messenden Kolonnenausgangsdruck p_o) und u_o erhält man aus $\bar{u}$ mit Hilfe des Martinschen Druckkorrekturfaktors j :

$$40. \quad j = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{\bar{p}}\right)^2 - 1} = \frac{p_o}{\bar{p}}$$

Die Glieder, die den Diffusionskoeffizienten für die Gasphase enthalten, sind einmal der $\underline{b}$ -Term, der zu D_g proportional ist, und zum anderen der Massenübergangsterm für die Gasphase, bei dem D_g im Nenner steht. Da aber der $\underline{c}$ -Term auch den Massenübergang für die flüssige Phase, also auch den Diffusionskoeffizienten für dieses Medium enthält, muss man ihn in zwei Anteile zerlegen:

$$41. \quad c \cdot \bar{u} = c_g u_o + c_l \cdot \bar{u}$$

Setzt man diese beiden Werte ein, dann ist das Prinzip der Laurent-Reihe durchbrochen, und man kann nicht mehr von einer reinen Potenzreihe sprechen. Aber diese Grundlage war nur gewählt worden, um an das Problem unvoreingenommen heranzugehen. Erweiterungen, die das Formelsystem mit der Wirklichkeit in engeren Kontakt bringen, waren von vornherein erwünscht. Und zudem kann man die

neue Gleichung als die Addition zweier Laurent-Reihen, mit $\bar{u}$ und mit u_0 , auffassen, bei der viele Faktoren zu Null werden. Andererseits kann man das Ganze auch als einfache Poligonannäherung betrachten, wobei sich die verwendeten Variablen als die günstigsten herausgestellt haben.

Die van-Deemter-Gleichung wird so zu:

$$42. \quad h = a' + \frac{b'}{u_0} + c_l \bar{u} + c_g u_0$$

Auch über die Konstanten muss man sich noch einigen, da man bei ihnen zwei verschiedene Ansichten vertreten kann. Die eine wäre, man behielte die alten Bezeichnungen und Faktoren bei und spräche von λ , γ , d_f und d_m als den Grundlagen der Terme, nur jetzt mit dem Unterschied, dass sie nicht mehr als Konstante aufzufassen sind. Dafür spricht die Tatsache, dass sich diese Bezeichnungen eingebürgert haben, und man die Anzahl der Symbole nicht noch mehr vergrössern soll. Dagegen ist aber einzuwenden, dass man eingebürgerten Namen möglichst keinen neuen Sinn geben soll, da er sich dann nur schwer durchsetzen kann. Des weiteren muss man sagen, dass z.B. die Filmdicke d_f und im Prinzip auch die Partikelgrösse d_p physikalisch so festliegen, dass es unmöglich ist, diese Bezeichnungen beizubehalten und dann zu behaupten, dass diese Grössen nun nicht mehr konstant sind. Dass in dieser Arbeit trotzdem keine neuen Bezeichnungen eingeführt werden, liegt nur daran, dass die ermittelten Werte zur Diskussion gestellt werden sollen, und das wird nur möglich sein, wenn man die Varianz der "Konstanten" mit Hilfe der alten Nomenklatur zeigt. Als vernünftige neue Bezeichnungen sollen hier folgende vorgeschlagen werden:

- a' jede Zerlegung ist sinnlos, hier bleibt am besten a' stehen,
b' diese Grösse muss, um den Vergleich zu ermöglichen, mit dem Diffusionskoeffizienten der Gasphase multipliziert werden

$$43. \quad b' = b'' \cdot D_g$$

c_g und c_l auch diese Werte sind so für sich nicht vergleichbar. Sie müssen durch den Diffusionskoeffizienten für ihre Medien

geteilt werden. Ausserdem kommt hier noch der Faktor $k' / (1 + k')^2$ für c_1 und $[k' / (1 + k')]^2$ für c_g . Als vernünftige Neufassung wäre folgende Form am besten:

$$44. \quad h = a' + \frac{b'' D_g}{u_o} + c_1' \cdot \frac{k'}{(1 + k')} \cdot \frac{\bar{u}}{D_L} \\ + c_g' \cdot \frac{k'}{(1 + k')} \cdot \frac{u_o}{D_g}$$

Für jede der van-Deemter-Gleichungen erhält man vier Konstanten, ganz gleich, ob man nun die erweiterte Gleichung von van Deemter nimmt, oder auf die eben ausgeführte Ableitung zurückgreift. In dieser Arbeit soll noch einmal, und diesmal mit eigens zu diesem Zweck durchgeführten Versuchen, bewiesen werden, dass die Konstanz der Konstanten sehr zu wünschen übrig lässt.

Gewählt wurde dazu das Beispiel der klassisch gepackten Kolonne, teils aus historischen Gründen, teils auch darum, weil dabei der c_g -Term im Verhältnis zum c_1 -Term verschwindend klein wird und man so mit drei Termen auskommt. Auf diese Art wird die Genauigkeit grösser und vor allem die Gefahr kleiner, beim Auseinandernehmen des c_g -Terms Fehler einzuschleusen. Des weiteren kommt noch hinzu, dass die bislang hauptsächlich angewendete Methode der Berechnung von c_g nach Purnell (22) auf der Konstanz der Konstanten bei verschiedenen Trägergasen bzw. Ausgangsdrucken begründet ist. Da wäre schon die in dieser Arbeit angewendete Methode der linearen Programmierung erfolgversprechender, aber auch sie wird nur genauere Ergebnisse bringen, wenn sich u_o und $\bar{u}$ in höherem Masse unterscheiden, d.h. wenn höhere Druckdifferenzen zwischen Eingangs- und Ausgangsdruck genommen werden.

IV) Die Apparatur.

Die zu den Messungen verwendete Apparatur unterschied sich nur in einem Punkte von der in der Literatur schon beschriebenen (23): Durch die gasförmige Probe war es möglich, ohne Split zwischen der Probenaufgabe und der Kolonne zu arbeiten. Um den Detektor nicht zu überlasten, wurde zwischen Kolonnenausgang und FID gesplittet. Dies ergab den zusätzlichen Vorteil, dass man den Kolonnenausgangsdruck beliebig variieren konnte. Es wurde weiter darauf geachtet, dass die äußeren Einflüsse gut abgeschirmt und die Totvolumina und die Zeitverzögerung des Detektorsystems möglichst klein waren. (Abb. 1)

Als Detektor wurde ein FID (Flammenionisationsdetektor) verwendet. Er wurde in der institutseigenen Werkstatt gebaut.

(24) Als Verstärker diente ein Atlas DC 60 CH Gleichstromverstärker, Vollausschlag 10^{-8} - 10^{-11} Amp., Eingangswiderstand $10^{10} \Omega$. (Atlas Mess- und Analysen-Technik GMBH., Bremen.)

Schreiber: Typ Speedomax G, Leeds und Northrup, 0,3 sec.

Vollausschlag, mit elektrisch umschaltbarem Getriebe.

(Fa. MECI, Düsseldorf.)

Die bei 21 eingebaute Verzweigung ist für geringe Trägergasströmungsgeschwindigkeiten gedacht, damit der Druckregler auch in diesem Bereich ohne Zeitverzögerung zufriedenstellend arbeitet. Ausserdem wurde noch vor den FID eine Abströmmöglichkeit für das Brenngas eingebaut 22, damit die Zeit für die Inbetriebnahme der Apparatur nicht durch die relativ geringe Strömungsgeschwindigkeit (30 - 40 ml/Min.) verlängert wird.

IV 1) Totvolumina und Totzeit.

Die Probeaufgabe und das Splitsystem (Abb. 2 und 3) wurden nach neueren Entwicklungen (25) so gestaltet, dass die Totvolumina möglichst klein sein bzw. die daraus resultierenden Totzeiten ein Minimum haben sollen. Bei der Probeaufgabe wurde darauf geachtet, dass die Injektionsnadel der Gasspritze direkt auf das obere Ende der Kolonne aufsetzte, deren Abschluss aus einem feinen Kupfernetz bestand, da die Erfahrungen mit Glaswolle und dergleichen nicht so gut waren (16). Diese Art der Probeaufgabe war

mengen.

(Fa. Kota, Oeflingen/Baden.)

19 Probenaufgabe für gasförmige Proben.

(Siehe Abb. 2)

20 Bypasssystem mit gleichzeitiger Druckregulierung des Kolonnenausgangsdruckes.

(Siehe Abb. 3)

möglich, da die Probe gasförmig aufgegeben werden konnte. (Über die Zusammensetzung der Probemischung siehe IV 4).

Das Splitsystem am Kolonnenausgang hatte folgendes Aussehen:

(s. Abb. 3)

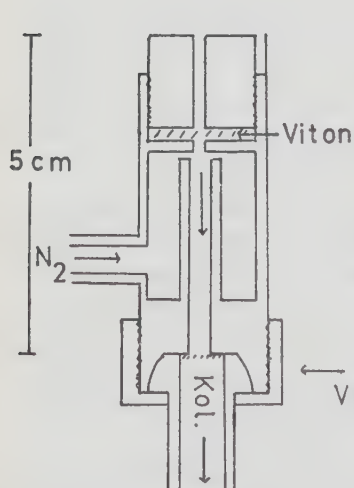


Abb. 2 Probeaufgabe

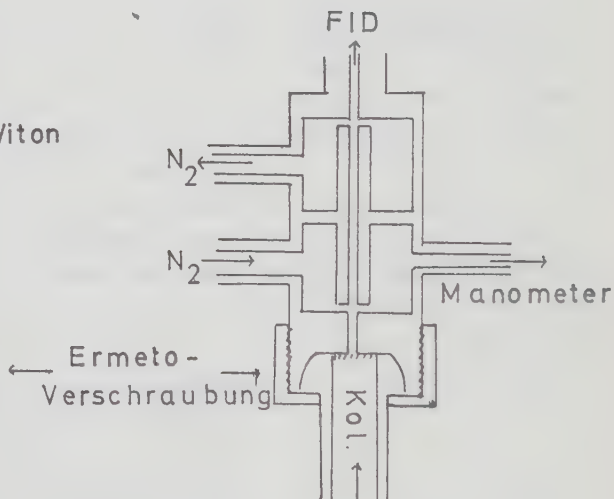


Abb. 3 Splitsystem

Die Kolonne mündet in eine kleine Kammer. Seitlich strömt in diese zusätzlich Trägergas in der Größenordnung von etwa einem halben Liter pro Minute. Durch einen Druckregler wird die zufließende Menge immer so dimensioniert, dass der Druck in der

Kammer konstant gehalten wird, unabhängig von der Trägergasgeschwindigkeit in der Kolonne. Das Gas gelangt dann durch eine recht enge Verbindung, in der also stets eine hohe lineare Geschwindigkeit herrscht, in eine zweite Kammer. Aus dieser strömt ein Teil zum FID, der Rest wird über ein Nadelventil abgeleitet und die abfließende Menge mit einem Rotameter kontrolliert. Das By-pass-Verhältnis in Bezug auf diese zweite Kammer ist so während der ganzen Meßserie konstant, etwa 10 : 1. Es soll aber noch einmal darauf hingewiesen werden, daß das Mischungsverhältnis zwischen dem aus der Kolonne strömenden Trägergas und dem zugeführten Stickstoff in der ersten Kammer während der Aufnahme einer "h-gegen-u-Kurve" kontinuierlich geändert wird. Wegen der angewendeten Geometrie verbringt das aus der Kolonne strömende Gas nur eine sehr kleine Zeit in diesem System, nach überschlägigen Berechnungen weniger als 0,025 sec. Die Zeit von dort bis in die Flamme des FID ist konstant, da in der Kammer aufgrund des erwähnten Eingangsdruckreglers immer ein konstanter Druck herrscht. Nach ersten Berechnungen hätte das Gas auch auf diesem Wege weniger als 0,025 sec. brauchen sollen, doch wurde eine Gesamtzeit von ca. 0,1 sec. gemessen. Diese Verdoppelung der Zeit stammt von den Totvolumina an den Dichtungen, die bei diesen kleinen Größenordnungen schon einen beachtlichen Einfluss haben (25).

Zum Messen der Totzeit wurde die Probeaufgabe mit dem By-pass-System mit Hilfe einer Stahlkapillare kurzgeschlossen und mit einem Lumiskript der Fa. Hartman und Braun, Frankfurt/L., (Vollausschlag 0,001 sec.) mit Nullpunktmarkierung und Zeiteinteilung gearbeitet.

Es wurde beim Überprüfen der Apparatur folgende Meßserie aufgenommen (s. Tab. 2):

Tab. 2 Messung der "Totzeit" der Apparatur.

Probenaufgabe und Splitsystem kurzgeschlossen durch Stahlkapillare ($d_i = 0,2 \text{ mm}$, $L = 20 \text{ cm}$, $V = 60 \mu\text{l}$).

p_0 = Kolonnenausgangsdruck, Δp = Druckdifferenz zwischen Kolonneneingang und -ausgang.

Gemessen mit dem Lumiskript.

p_0 (atü)	Δp (at)	Abgeblasen (ml/Min.)	In den FID (ml/Min.)	t (sec.)
0,1	1,4	300	5	0,31
0,1	0,5	900	5	0,30
0,1	0,5	300	5	0,30
0,1	0,5	100	5	0,33
0,1	0,5	50	5	0,35
0,3	1,2	300	12	0,17
0,5	1,0	300	20	0,12
0,5	0,5	300	20	0,12

Aus Tab. 2 ersieht man, dass der wichtigste Parameter die Volumengeschwindigkeit in den FID ist. Die Zuleitung zum FID wurde so umgebaut, dass bei weiterhin sehr kleinem Volumen - ca. 15 μ l - immer 30 - 40 ml/Min. Trägergas in den FID strömten, unabhängig von der anliegenden Druckdifferenz zwischen Splitsystem und FID-Ausgang. Das wurde durch den verschieden tiefen Einschub eines Platindrahtes in die Kapillare erreicht. Für das Abblasen wurde eine Volumengeschwindigkeit von 300 ml/Min. gewählt. Nur für sehr kleine Trägergasgeschwindigkeiten in der Kolonne wurde dieser Wert auf 50 ml/Min. reduziert. Die dadurch grössere Totzeit der Apparatur fällt aber in diesem Falle nur sehr wenig ins Gewicht. (Tab. 2, Spalte 3 und 5).

Es ist so sicher, dass die Totzeit unter 0,1 sec. liegt. Dieser Fehler, d.h. die Zunahme der Retentionszeit, ist nun aufgrund seiner Grössenordnung in den meisten Fällen vernachlässigbar klein, zudem wird er teilweise durch eine Peakverbreiterung in der Apparatur ausgeglichen. Diese wurde für den kurzgeschlossenen Fall mit ca. 0,1 sec. ausgemessen. Allerdings muss man bei diesem Wert Vorsicht walten lassen, da einerseits die verschwindend kleine Kapazität im kurzgeschlossenen Fall berücksichtigt werden muss, andererseits bei Aufgabe grösserer Problemengen bis hinauf zu 0,15 ml Gas dieser Wert höher liegen kann.

Es ist daher relativ schwierig, die Bedeutung dieses Fehlers für die Genauigkeit der Meßserien abzuschätzen. Im Falle langsamer Trägergasgeschwindigkeiten wird er sicher unter 0,1 % liegen, da hier Retentionszeiten bis zu zwei Stunden auftreten. Anders ist

es im entgegengesetzten Extrem: den sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Hier kommt man auf Werte bis zu 0,5 - 1,0 % für kleine k' -Werte in Bezug auf die Retentionszeiten und 2 - 3 %, wenn man auf die Peakbreiten bezieht.

Im ganzen kann man sagen, dass die hier aufgezeigten Fehler sicher innerhalb der Fehlergrenze auch von sehr genauen Messungen liegen.

IV 2) Temperaturkonstanz.

Da der Verteilungskoeffizient sehr stark von der Temperatur abhängt, ist es für die Genauigkeit innerhalb einer Meßserie extrem wichtig, dass die Temperaturkonstanz gewährleistet ist.

Die Kolonne befand sich in einem Luftthermostat, der aus einem Aluminiumblockofen bestand (23). Die an sich genaueren Wasserthermostate konnten nicht verwendet werden, da Temperaturen bis 100° C. benutzt werden sollten. Aber auch der hier gebrauchte Thermostat zeigte gute Konstanz, besonders wenn er im bekannten Schaltrythmus - eine Zeiteinheit heizen, zwei Zeiteinheiten Heizung ausgeschaltet - arbeitete.

Zur Bestimmung dieser Konstanz wurde keine besondere Meßmethode eingeführt, denn man kann die Güte der Konstanz aus dem Fehler des k' -Wertes ermitteln. In den k' -Wert werden allerdings ausser der Temperaturschwankung auch noch andere Fehlermöglichkeiten eingehen, so dass man den Fehler zu gross finden wird. Sein wahrer Wert interessiert jedoch nicht, da man mit dieser oberen Fehlergrenze genügend Information hat.

Es soll eine kurze Ableitung des relativen Fehlers von k' im Zusammenhang mit Temperaturdifferenzen gegeben werden:

$$45. \quad k' = \exp.\left(\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right)$$

$$46. \quad dk' = \left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T^2}\right) \exp.\left(\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) dT$$

$$47. \quad \frac{dk'}{k'} = \left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T^2}\right) dT$$

Für die hier in Frage kommenden Substanzen kann bei 300° K. als

Näherungswert für ΔH 8 kcal/Mol angenommen werden. Mit $R = 2 \text{ cal/Mol} \cdot ^\circ\text{K}$. wäre für einen Fehler von k' von 0,6% eine Temperaturschwankung von $0,15^\circ \text{ C}$. verantwortlich. Gefundene k' -Werte für $T = 323^\circ$ und 348° K . mitsamt ihren Fehlern, die nach der Methode des mittleren Fehlerquadrates ermittelt wurden, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3 Genauigkeit der k' -Werte für zwei "h-gegen-u-Kurven".
Gemessen an einer klassisch gepackten Kolonne,
 $L = 2 \text{ m}$, $i_d = 4 \text{ mm}$, Chromosorb W, $d_p = 0,10 - 0,12 \text{ mm}$,
5% Squalan, Trägergas=Stickstoff, $\bar{u} = 0,3 - 5,0 \text{ cm/sec}$.

$T = 323^\circ \text{ K}$.			$T = 348^\circ \text{ K}$.		
k'	$\Delta k'$	%	k'	$\Delta k'$	%
1,197	$\pm 0,011$	$\pm 0,9$	0,661	$\pm 0,004$	$\pm 0,6$
1,739	$\pm 0,011$	$\pm 0,6$	0,947	$\pm 0,007$	$\pm 0,8$
2,434	$\pm 0,017$	$\pm 0,7$	1,260	$\pm 0,006$	$\pm 0,5$
3,317	$\pm 0,021$	$\pm 0,6$	1,651	$\pm 0,008$	$\pm 0,5$
4,906	$\pm 0,041$	$\pm 0,8$	2,415	$\pm 0,016$	$\pm 0,7$
6,789	$\pm 0,043$	$\pm 0,6$	3,161	$\pm 0,016$	$\pm 0,5$
9,019	$\pm 0,058$	$\pm 0,6$	3,998	$\pm 0,019$	$\pm 0,5$

Diese Mittelwerte wurden nur aus k' -Werten bei Trägergasgeschwindigkeiten zwischen 0,3 und 5,0 cm/sec. gebildet. Bei den höheren Geschwindigkeiten wird, wahrscheinlich wegen nicht genügender Einstellung des Gleichgewichts zwischen bewegter und stationärer Phase, ein gleichmässiges Absinken der k' -Werte beobachtet, so dass diese bei $\bar{u} = 20 \text{ cm/sec}$. ca. 5% unter den angegebenen Werten liegen.

Aus diesen Überlegungen und Messungen kann man mit Sicherheit sagen, dass die Temperaturschwankungen unter $\pm 0,1^\circ \text{ C}$. liegen werden.

IV 3) Nullpunktmarke und Papiergeschwindigkeit.

Die zu den Messungen verwendete Nullpunktmarkierung war nicht automatisch. Es musste ein elektrischer Kontakt betätigt werden, der räumlich gut zur Probeaufgabe angeordnet war. Als Zeitmarkierung wurde dann ein Schreiberausschlag über ca. $\frac{1}{3}$ der Skala ausgelöst. Zur Auswertung wurde immer der Ansatzpunkt dieses Ausschlags benutzt, denn die obere Spitze desselben weicht um ca. 0,1 sec. von diesem Werte ab.

Die Papiergeschwindigkeit war elektrisch umschaltbar in einem Bereich von 3 bis 600 Zoll pro Stunde. Die Geschwindigkeit wurde so gewählt, dass auch die engsten Peaks möglichst breiter als 1 cm waren. Messungen der Papiergeschwindigkeiten ergaben keine feststellbaren Abweichungen von den Sollwerten. Die Zolleinteilung des Papieres jedoch genügte nicht den gestellten Anforderungen. Genaue Messungen ergaben Abweichungen bis zu 2%. Ausserdem muss man beachten, dass verschiedene Feuchtigkeit das Papier schrumpfen bzw. sich ausdehnen lässt. Es wurde daher darauf geachtet, die Chromatogramme möglichst bald nach den Messungen auszuwerten. Allerdings dürfte ein daraus entstehender Fehler vernachlässigbar sein. Der Hauptfehler in diesem Bereich ist die Nullpunktmarkierung. Die Gleichzeitigkeit des Betätigens der automatischen Spritze und des elektrischen Kontaktes ist zwar nach einiger Übung in recht gutem Masse gegeben, aber Fehler von ca. 0,1 sec. muss man trotzdem in Rechnung stellen. Dieser Fehler kommt zur Totzeit hinzu, aber mit dem Unterschied, dass dies ein wirklicher Fehler mit wechselndem Vorzeichen ist.

IV 4) Durchführung der Versuche.

Der Aufgabenstellung dieser Arbeit entsprechend, wurde besonderer Wert auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gelegt. Drei Gesichtspunkte wurden dabei beachtet:

- a) Güte der Kolonne,
- b) Konstanz der eingestellten Versuchsbedingungen,
- c) mehrfache Ausführung der Versuche.

a) Die Güte der Kolonnen wurde auf folgende Art getestet:

Nachdem die Kolonne unter Beachtung aller Vorsichtsmassregeln gepackt und eingebaut worden war, wurde sie 24 Stunden bei 50° C. mit einem mittelstarken Trägergasstrom durchspült und so der letzte Rest des Lösungsmittels vertrieben. Um sie dann künstlich zu altern, wurde die Temperatur mehrfach variiert, wobei das Trägergas mit wechselnder Geschwindigkeit durch die Kolonne strömte. Dann wurden im Abstand von einigen Stunden mehrere Testmessungen bei konstanten Bedingungen durchgeführt, wobei zur genaueren Auswertung die Papiergeschwindigkeit des Schreibers stark überhöht wurde. Erst nachdem 5 Chromatogramme hintereinander Abweichungen von weniger als 5% aufwiesen, wurde die Kolonne zu den Messungen verwendet. Diese Testmessungen wurden täglich wiederholt, um die Dauerkonstanz der Kolonne zu überprüfen.

b) Es wurde Wert darauf gelegt, die Versuchsparameter Temperatur, Zusammensetzung der Probe und Betriebsbedingungen des FID während der Aufnahme einer "h-gegen- $\bar{u}$ -Kurve" in hohem Masse konstant zu halten und den von Chromatogramm zu Chromatogramm wechselnden Kolonneneingangsdruck genau zu bestimmen.

Nach der Einstellung eines neuen Temperaturwertes wurde daher mindestens eine Nacht bis zu den ersten Versuchen Trägergas hindurchgeleitet, um Gleichgewicht zu erhalten. Bis zum Abschluss einer Meßserie wurden die Betriebsbedingungen des Ofens vorsichtshalber nicht verändert. Testmessungen zeigten über den k' -Wert (s. IV 2) eine gute Dauerkonstanz der Temperatur ($\pm 0,1^\circ$ C). Des weiteren wurde darauf geachtet, die gleiche Probemischung zu verwenden. Es ist bekannt, dass beträchtliche Verschiebungen der Peakhöhen und damit der Probemengen in beobachtbarem Masse die relativen Peakbreiten beeinflussen. Um hieraus entstehende Ungenauigkeiten zu umgehen, wurde weitgehend ein und dieselbe Probemischung verwendet.

Die Mischung war durch Versuche so dimensioniert, dass zur besseren Auswertung die Peakhöhen untereinander nicht zu sehr differierten. Es wurden deshalb von den schwerflüchtigen Substanzen grössere Mengen verwendet.

Die Probemischung wurde folgendermassen angesetzt:

Eine sogenannte "Gasmaus" - ein länglicher Glaskolben mit Hahn

und gut gedichteter Einstichöffnung - wurde mit Methan gefüllt und danach kurz evakuiert. Dann wurden die benötigten Substanzmengen in flüssiger Form eingespritzt. Die hineingegebenen Mengen waren so berechnet, dass noch ein reichlicher Bodensatz in der Gasmaus vorhanden war. Durch Verdampfen der einzelnen Flüssigkeiten entstand ein Gasgemisch, das sich nach Dampfdruck und Molenbruch einstellte. Durch fortlaufende Neueinstellung des Gasgleichgewichtes aus dem vorhandenen relativ großen Bodensatz blieb die Zusammensetzung der Mischung während einiger Zeit konstant. Sobald sich ergab, dass die Testmessungen abweichende Peakhöhen zeigten, wurde eine neue Probemischung bereitet.

Die quantitative Zusammensetzung der Probe bestand für eine Gasmaus von 100 ml Volumen aus folgenden Flüssigkeitsvolumina:

0,05 ml n-Pentan, (n-C₅)
0,13 ml n-Hexan, (n-C₆)
0,20 ml 2.2.3.-Trimethylbutan, (2.2.3.C₄) und
0,33 ml n-Heptan, (n-C₇).

Bei einigen Meßserien wurden noch drei weitere Substanzen verwendet:

0,06 ml 2.2.-Dimethylbutan, (2.2.C₄),
0,07 ml 2.-Methylpentan, (2.C₅) und
0,25 ml 2.3.-Dimethylpentan, (2.3.C₅).

Als Inertgaspeak wurde Methan verwendet, da Messungen (25) ergeben haben, dass dessen k'-Wert bei den gegebenen Betriebsbedingungen innerhalb der Fehlergrenze gleich Null ist. (Die aufgegebene Menge ist dabei schwer zu bestimmen, da die Gasmaus, wie beschrieben, mit Methan gefüllt und dann evakuiert wurde. Die verbleibende Menge reichte aus, um einen gut sichtbaren Inertgaspeak zu erzeugen.)

Die verwendeten gasförmigen Probevolumina lagen zwischen 50 und 100 µl. Sie sind damit um eine Größenordnung kleiner als die nach der Gleichung (5)

$$V_F = \frac{V_R}{2n}$$

berechneten erlaubten Aufgabevolumina. Der Gehalt der Probe an Substanz ist nicht genau zu bestimmen, da aufgrund der Probebereitung bestimmt ein Teil aus Luft besteht. Wenn man die Undichtigkeit der Gasmaus bei der Probenahme berücksichtigt, kommt man auf etwa 30 - 60 γ für jede Substanz. Auch dieser Wert ist so klein, dass dadurch keine Überbelastungen der Kolonne bewirkt werden können.

Ein weiterer Faktor ist die Verstärkung des Ionenstroms des FID. Es wurde darauf geachtet, dass die Peakhöhen den halben Schreiber-ausschlag nicht unterschreiten sollten. Denn sonst ist wegen der angewendeten Auswertemethode ein grösserer Fehler nicht zu vermeiden. Um das zu erreichen, wurde, dem wechselnden By-pass-Verhältnis entsprechend, das Probevolumen und die Verstärkung dauernd so variiert, dass die Peakhöhen im gewünschten Bereich lagen. Dabei wurde für die Änderung des Probevolumens ein Faktor zwei nie überschritten, d.h., die Kolonne erhielt immer annähernd die gleiche Substanzmenge, da der By-pass bei der hier verwendeten Apparatur hinter der Kolonne liegt.

Die hier beschriebenen Effekte machen in jedem Falle nur einige wenige Prozent der Peakbreite aus, müssen aber bei einer Messreihe, die eine gute Reproduzierbarkeit haben soll, beachtet werden.

Die bislang beschriebenen Versuchsbedingungen blieben während der Meßserien unverändert. Der einzige Parameter, der längst der "h-gegen- $\bar{u}$ -Kurve" dauernd geändert werden muss, ist der Eingangsdruck.

Die verwendeten Manometer waren von der Güteklasse 0,6. Ihr Vollauschlag war im unteren Bereich 4 atü, darüber wurde ein Manometer mit 10 atü verwendet. Da der Druck in die Rechnung zur Bestimmung der Konstanten der van-Deemter-Gleichung nur über die Grössen u_0 und $1/u_0$ (über den Faktor j) hineingebracht wird, spielen eventuelle Fehler beim Ablesen nur eine untergeordnete Rolle, da j sich nicht so stark mit dem Druck ändert (siehe Tab. 4, Spalte 6). Dennoch wurde versucht, den Druck genau zu bestimmen. Des weiteren wurde darauf geachtet, die Konstanz nach jeder Neueinstellung über einige Zeit zu beobachten. Im Bereich sehr langsamer Trägergasgeschwindigkeiten, d.h. sehr grosser Analysenzeiten,

wurde darauf Wert gelegt, dass wechselnde Umwelteinflüsse möglichst vermieden wurden. Die Δp -Stufen bei den Messreihen richteten sich nach dem Verlauf der "h-gegen- $\bar{u}$ -Kurve". Der Bereich der grossen Änderungen des $\bar{h}$ -Wertes wurde mit mehr Messungen bedacht als der fast monoton ansteigende Ast mit zunehmender Trägergasgeschwindigkeit. Einen typischen Bericht über die Aufnahmeart zeigt Tab. 4.:

Tab. 4 Werte einer "h-gegen- $\bar{u}$ -Kurve"

Erläuterungen der Kolonnendaten siehe Tab. 3 (S. 32)

$T = 50^{\circ} \text{C.}$, $\bar{u} = 0,28 - 20,2 \text{ cm/sec.}$, $p_0 = 0,5 \text{ atü.}$

Δp (at) ⁻	$h \times 10^{-1}$ (cm)	$\bar{u}$ (cm/sec.)	u_0 (cm/sec.)	$1/u_0$ (sec./cm)	j
0,05	3,92	0,28	0,28	3,5	0,9840
0,10	2,29	0,52	0,54	1,86	0,9676
0,15	1,64	0,82	0,86	1,16	0,9516
0,20	1,28	1,09	1,16	0,86	0,9363
0,25	1,11	1,33	1,44	0,69	0,9211
0,30	1,02	1,63	1,80	0,56	0,9064
0,40	0,90	2,16	2,46	0,41	0,8782
0,50	0,85	2,72	3,19	0,31	0,8520
0,75	0,86	4,09	5,18	0,193	0,7894
1,0	0,99	5,41	7,35	0,136	0,7347
1,5	1,20	7,92	12,33	0,081	0,6427
2,0	1,46	10,48	18,42	0,054	0,5695
2,5	1,71	12,72	24,9	0,040	0,5103
3,0	1,92	15,01	32,6	0,031	0,4614
3,5	2,09	16,9	40,3	0,025	0,4207
4,0	2,28	18,9	49,0	0,020	0,3864
4,35	2,48	20,2	56,8	0,018	0,3654

Begonnen wurde meist bei einem Δp -Wert von 0,05 at. Dann wurden 0,05 at-Schritte bis zu 0,30 at gewählt; über 0,40, 0,50, 0,75 ging es dann auf 1,0 at, um von dort in 0,50 at-Schritten bis zum Enddruck bei 4,85 atü, dem vom Eingangsdruckkonstanthalter gesetzten Schlusswert, zu gelangen. Es wurden so, je nach dem Kolonnenausgangsdruck p_0 , 13 bis 17 neue Einstellungen vorgenommen.

c) Jede dieser Messungen wurde prinzipiell dreimal durchgeführt. Dabei wurden dann alle Parameter konstant gehalten. Bei der Auswertung wurden die h -Werte für jede der drei Chromatogramme einzeln bestimmt und dann erst gemittelt. Testmessungen mit fünf und sieben Versuchen pro Wert ergaben keine so grossen Verbesserungen, dass sich der Arbeitsaufwand gelohnt hätte. Es wurden auf diese Art ca. 750 Chromatogramme durchgeführt und ausgewertet.

V Auswertung.

Die Auswertung der Versuche erfolgte in drei Stufen: Zuerst wurden die Chromatogramme rein zeichnerisch ausgewertet, dann wurden aus den ermittelten Werten mit Hilfe einer Tischrechenmaschine vom Typ "Diehl Transmatic" die h -Werte mit den zugehörigen Grössen $\bar{u}$, u_0 und $1/u_0'$ berechnet und anschließend aus ihnen mit der elektronischen Rechenanlage "Zuse Z 23" die gesuchten Faktoren a , b und c der van-Deemter-Gleichung bestimmt.

V 1) Methode der Peakauswertung.

Es gibt verschiedene Methoden der Peakauswertung. Die für diese Arbeit verwendete ist die meist gebrauchte und wurde in vielen Lehrbüchern beschrieben (5, 6, 7). Es ist zwar nicht die Genaueste, wie in V 3) ausgeführt wird, aber die in der Praxis am meisten Verwendete. Sie bedient sich einerseits der Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Grundlinie und andererseits der Zentren der Peaks. Beim Zeichnen der Tangenten stellt sich ein persönlicher Faktor heraus, der bei allen Auswertern verschieden ist.

Um eine grösstmögliche Genauigkeit zu erreichen, wurde auf folgende Einzelheiten geachtet:

- 1.) Die Tangenten wurden immer von der Innenseite der Peaks angelegt.
- 2.) Der Schnittpunkt der Tangenten mit dem Peak lag bei etwa 60% der Peakhöhe. Die Tangente sollte den Peak schneiden und ihn nicht möglichst lange berühren.
- 3.) Die Grundlinie wurde für jeden Peak extra eingezeichnet. Dadurch wurden saubere Schnittpunkte erhalten, die ein besseres Ablesen ermöglichten.

Wie schon erwähnt, wurden alle Entfernungen in cm und nicht in Zoll gemessen, da die Zolleinteilung des Schreiberpapiers den Anforderungen nicht genügte. Dazu wurde ein Messstab aus Metall von 1 m Länge verwendet, den man auf 0,2 mm ablesen konnte. Für die Peakbreiten wurde eine Messlupe benutzt, deren Genauigkeit bei $\pm 0,1$ mm lag. Der Bereich dieser Lupe reichte bis 2 cm, darüber hinaus wurde mit einem Plastikmassstab gearbeitet, dessen Ablesegenauigkeit auf 0,15 mm geschätzt wurde.

V 2) Vergleich der verschiedenen Peakauswertungen.

Nach Purnell (5) kann man Peaks auf vier verschiedene Methoden auswerten. Sie sind im Einzelnen folgende: (s. Abb. 4)

$$1.) \quad h = -\frac{L}{16} \left(-\frac{w}{t_R} \right)^2$$

Diese Methode wurde in dieser Arbeit benutzt. Sie ist die am häufigsten verwendete und erfordert den geringsten Arbeitsaufwand. Hierbei ist jedoch der persönliche Faktor am grössten.

$$2.) \quad h = -\frac{L}{5,545} \left(-\frac{d}{t_R} \right)^2$$

Da man hierzu die Peakbreite in halber Peakhöhe (d) einsetzen muss, ist diese Methode relativ leicht durchzuführen und ist dabei am genauesten. Ausserdem entfällt hier der persönliche Faktor.

$$3.) \quad h = -\frac{L}{4} \left(-\frac{V}{t_R} \right)^2$$

$$4.) \quad h = -\frac{L}{8} \left(-\frac{\beta}{t_R} \right)^2$$

Bei diesen beiden Verfahren ist es recht schwierig, die richtige Höhe zu finden, da sie im ersten Falle 0,607 b und im zweiten 0,368 b ist. (b = Peakhöhe)

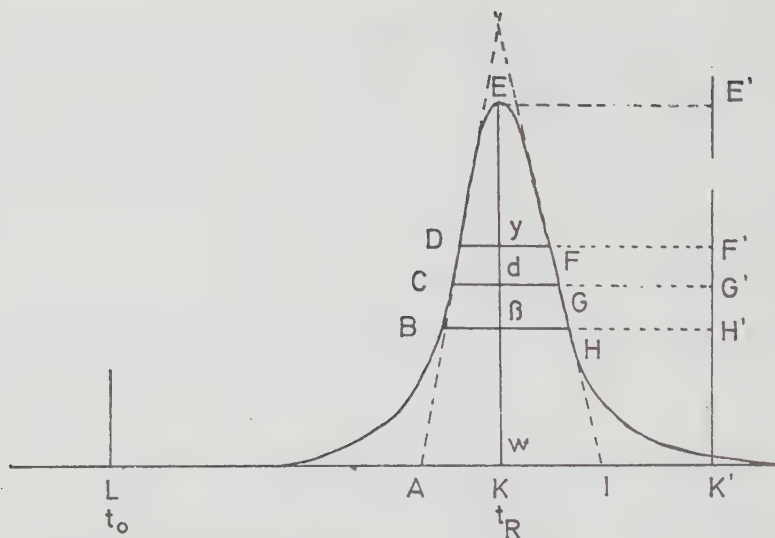


Abb. 4 Verschiedene Methoden der Peakauswertung.

$t_R = LK = \text{Retentionszeit}$, $w = AI = \text{Peakbreite}$,
 $\beta = BH$, $d = CG$, $y = DF$, $KE = K'E' = b$ (Peakhöhe),
 $F'K' = 0,607 b$, $G'K' = 0,5 b$, $H'K' = 0,368 b$.

V 3) Fehler der Einzelmessung.

Eine wichtige Grösse ist der Fehler der Einzelmessung. Da man ihn nicht durch theoretische Überlegungen ableiten kann, ist man gezwungen, ihn aus einer Meßserie mehr oder weniger genau abzuschätzen. In dieser Arbeit wurde dazu eine Reihe durchgeführt, bei der siebenmal ein und dasselbe Chromatogramm aufgenommen wurde. Die sieben Peaks jeder der sieben Chromatogramme wurden nach den vier oben erwähnten Methoden ausgewertet und die Fehler nach der Methode des mittleren Fehlerquadrates bestimmt. (Siehe Tab. 5)

Es stellte sich dabei heraus, dass die genaueste Methode die unter 2) angeführte ist. Sie ergab einen gemittelten Fehler von 2,1%. Das unter 3) beschriebene Verfahren hatte einen mittleren Fehler von 2,6%, Nr. 4) einen solchen von 2,9% und schließlich zeigte die

Tab. 5 Fehlervergleich der verschiedenen Auswertungsmethoden.

Kolonnenangaben siehe Tab. 3 und 4.

Der Fehler wurde aus den 7 Chromatogrammen nach der Methode des mittleren Fehlerquadrates bestimmt. Der mittlere Fehler in der letzten Zeile ist der einfache Mittelwert der darüberstehenden Fehler. Der k' -Wert ist der Tabelle 10 zu entnehmen.

Methode Nr.	1	2	3	4			
Grundlage der Berechnung.	w	B	d	y			
	$h \times 10^{-4}$	$h \times 10^{-4}$	$h \times 10^{-4}$	$h \times 10^{-4}$	Δh	Δh	Δh
	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	in %	in %	in %
n-C ₅	942 ± 33	820 ± 23	814 ± 21	787 ± 20	2,8	2,6	2,6
2.2.-C ₄	995 ± 28	876 ± 24	867 ± 28	849 ± 39	2,8	3,1	4,6
2.-C ₅	943 ± 31	845 ± 13	838 ± 22	841 ± 32	3,2	2,6	3,8
n-C ₆	865 ± 17	793 ± 17	790 ± 22	778 ± 15	2,0	2,2	2,0
2.2.3.-C ₄	909 ± 30	842 ± 18	848 ± 19	836 ± 26	3,3	2,2	3,1
2.3.-C ₅	857 ± 24	804 ± 15	806 ± 21	788 ± 15	2,8	2,5	1,9
n-C ₇	789 ± 10	737 ± 13	735 ± 20	724 ± 19	1,3	2,7	2,7
Mittlerer Fehler	2,7	2,1				2,6	2,9

1
4
1

in dieser Arbeit angewendete Methode einen Fehler von 2,7%. Bei diesem Auswertungsvergleich zeigte sich aber noch etwas anderes: Während sich die Methoden 2) bis 4) praktisch nur innerhalb der Fehlergrenzen unterschieden, ergab das benutzte Verfahren um mehr als 10% höhere Werte. Dies stammt vom individuellen Faktor, der den anderen Methoden nicht so anhaftet.

Nach dieser Messreihe hätte man das Verfahren 2) vorziehen sollen. Aber es ist hier wie mit der vorher begründeten Wahl der Konstanten: Benutzt man eine unübliche Methode, dann ist eine Vergleichbarkeit erschwert. Und da der Fehler mit 2,7% nicht zu stark über dem von 2,1% liegt, ist dieses Verfahren noch zu vertreten.

Die etwa gleichwertigen Methoden 3) und 4) erfordern einen zu grossen Arbeitsaufwand, sie können also nur als Vergleich dienen, es sei denn, man arbeitet mit einem Digitalauswerter, der z.B. an den Schreiber angeschlossen ist. Mit dieser zusätzlichen Hilfe würden von der Seite der Peakauswertung wesentlich geringere Fehler hereinkommen.

V 4) Grundlage und Gang der automatischen Berechnung.

Zur Lösung eines Problems mit m Unbekannten benötigt man m voneinander unabhängige Gleichungen mit diesen Unbekannten. Will man dazu noch etwas über den Fehler der einzelnen Unbekannten erfahren, dann muss die Zahl der Gleichungen erhöht werden.

$$f(x_1, y_1, z_1, \dots, l_1) = 0$$

$$f(x_2, y_2, z_2, \dots, l_2) = 0$$

$$\dots \dots \dots$$

$$f(x_m, y_m, z_m, \dots, l_m) = 0$$

Setzt man die - irgendwie bestimmten - Werte für die Unbekannten in die Gleichungen ein, dann wird bei jeder dieser Gleichungen auf der rechten Seite ein gewisser Restbetrag entstehen, der mit dem Meßfehler zusammenfällt. (Dies trifft natürlich nur für den Fall zu, daß Theorie und Praxis einander entsprechen!) Diesen Restbetrag kann man mit v bezeichnen, - man nennt ihn im Durchschnitt Residuum -, und die Gleichungen dann folgendermassen anschreiben:

$$a_1x + b_1y + c_1z - l_1 = v_1$$

$$a_2x + b_2y + c_2z - l_2 = v_2$$

.

$$a_mx + b_my + c_mz - l_m = v_m$$

Die Fehler der l -Werte (in unserem speziellen Fall sind es die gemessenen h -Werte) sollen rein zufälliger Natur und von gleicher Größenordnung sein. Diese Gleichungen werden Fehlergleichungen genannt, da sich aus ihnen die jeweiligen Messfehler ergeben. Nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" soll nun die Summe der Quadrate von v_1 einen Minimalwert erhalten. Das kann man in der skalaren Schreibweise am besten so ausdrücken:

$$(v, v) = \text{Min.}, \text{ mit dem Vektor } v = v_1, v_2, v_3, \dots, v_m.$$

Die Matrix der Fehlergleichungen kann man vereinfacht schreiben:

$$v = (A, x) - l,$$

wenn man unterdem Vektor x hier die Spalte

$$x, y, z, \dots$$

und unter dem Vektor A die Matrix

$$a_1, b_1, c_1, \dots$$

$$a_2, b_2, c_2, \dots$$

.....

$$a_m, b_m, c_m, \dots$$

versteht. Für den Fall des gewünschten Minimums gelten also:

$$\frac{\partial (v, v)}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial (v, v)}{\partial y} = 0 ; \quad \frac{\partial (v, v)}{\partial z} = 0 .$$

In ausführlicher Schreibweise:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial (v, v)}{\partial x} = v_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial x} \right) + v_2 \left(\frac{\partial v_2}{\partial x} \right) + \dots + v_m \left(\frac{\partial v_m}{\partial x} \right)$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial (v, v)}{\partial y} = v_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial y} \right) + v_2 \left(\frac{\partial v_2}{\partial y} \right) + \dots + v_m \left(\frac{\partial v_m}{\partial y} \right)$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial (v, v)}{\partial z} = v_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial z} \right) + v_2 \left(\frac{\partial v_2}{\partial z} \right) + \dots + v_m \left(\frac{\partial v_m}{\partial z} \right)$$

Nach den Fehlergleichungen

$$v_i = a_i x + b_i y + c_i z + \dots - l_i$$

ist aber:

$$\left(\frac{\partial v_i}{\partial x} \right) = a_i ; \quad \left(\frac{\partial v_i}{\partial y} \right) = b_i ; \quad \left(\frac{\partial v_i}{\partial z} \right) = c_i .$$

und man erhält:

$$a_1 v_1 + a_2 v_2 + \dots + a_m v_m = (a, v) = 0$$

$$b_1 v_1 + b_2 v_2 + \dots + b_m v_m = (b, v) = 0$$

$$c_1 v_1 + c_2 v_2 + \dots + c_m v_m = (c, v) = 0$$

.....

Das entspricht:

$$(A', v) = 0$$

und damit:

$$(A', A, x) - (A', l) = 0$$

wobei mit A' die transponierte Matrix bezeichnet wird.

Daraus kann man die Matrix der sogenannten Normalgleichungen schreiben:

$$(A', A) = \begin{vmatrix} (a, a) & (a, b) & (a, c) & \dots \\ (b, a) & (b, b) & (b, c) & \dots \\ (c, a) & (c, b) & (c, c) & \dots \end{vmatrix}$$

Ausführlich:

$$(a, v) = (a, a)x + (a, b)y + (a, c)z + \dots - (a, l) = 0$$

$$(b, v) = (b, a)x + (b, b)y + (b, c)z + \dots - (b, l) = 0$$

$$(c, v) = (c, a)x + (c, b)y + (c, c)z + \dots - (c, l) = 0$$

.....

Die Werte von x , y , z , . . . , die sich als Lösungen der Normalgleichungen ergeben, hängen über die rechten Seiten (A', l) dieser Gleichungen von den zufallsbedingten Beobachtungen l_i ab, sind also, wie diese, zufallsbedingt. Den x , y , z , . . . muss man deshalb Mittelwert und Streuung zusprechen.

Die Grössen $\hat{l}_1$ und $\hat{x}$ seien die "wahren" Werte. Dann gilt:

$$(A, \hat{x}) = \hat{l} .$$

Die Messungen mögen keinen systematischen Fehler haben. Dann ist der Mittelwert dem "wahren" Wert bei einer genügend großen Anzahl von Messungen sehr nahe:

$$\xi_1 = \bar{l}$$

($\bar{l}$ = Populationsmittel der l -Werte, ξ = Operator für den Mittelwert der betrachteten Verteilung.)

Für die Varianz der l_1 machen wir die vorläufige Behauptung, dass sie für alle Werte gleich sein möge. (Wie die Literatur zeigt (26), kommt man später unter Weglassung dieser einschränkenden Annahme sehr leicht zu allgemeineren Lösungen.)

$$D^2 l_1 = C^2 \quad [D^2 = \text{Varianzoperator}] .$$

Zur Ermittlung von Mittelwert und Streuung der Zufallsvariablen $x, y, z, \dots$ benötigen wir den Zusammenhang dieser Größen mit den Beobachtungen l_1 :

$$\begin{aligned} (A', A, x) &= (A', l) \\ x &= (A^{-1}, l), \end{aligned}$$

mit der Kehrmatrix A^{-1}

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \dots & \dots \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \dots & \dots \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Ausführlich gilt also:

$$\begin{aligned} x &= \alpha_1 l_1 + \alpha_2 l_2 + \alpha_3 l_3 + \dots + \alpha_n l_n \\ y &= \beta_1 l_1 + \beta_2 l_2 + \beta_3 l_3 + \dots + \beta_n l_n \\ z &= \gamma_1 l_1 + \gamma_2 l_2 + \gamma_3 l_3 + \dots + \gamma_n l_n \end{aligned}$$

Auch für x gibt es einen Mittelwert, der der "wahre" Wert von x genannt wird:

$$x = (A^{-1}, l) = (\bar{x}, l).$$

Daraus folgt: $\xi x = \bar{x}$.

Die Varianz σ^2 erhält man, wenn man sämtliche Fehlergleichungen nach der Berechnung der Unbekannten löst, die Quadrate der "Restbeträge" bildet und daraus den Mittelwert errechnet.

Die Varianzen der einzelnen Unbekannten

$$\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2, \dots$$

ergeben sich aus:

$$x = (A^{-1}, 1):$$

$$D^2x = (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots + \alpha_n^2) \sigma^2$$

$$D^2y = (\beta_1^2 + \beta_2^2 + \dots + \beta_n^2) \sigma^2$$

$$D^2z = (\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \dots + \gamma_n^2) \sigma^2$$

Dem entspricht:

$$\sigma_x^2 = (\alpha, \alpha) \sigma^2$$

$$\sigma_y^2 = (\beta, \beta) \sigma^2$$

$$\sigma_z^2 = (\gamma, \gamma) \sigma^2$$

Die Werte

$$(\alpha, \alpha), (\beta, \beta), (\gamma, \gamma), \dots$$

sind nun die Diagonalelemente einer Produktenmatrix:

$$(A'^{-1}, A^{-1}).$$

Diese Matrix ist die Kehrmatrix der zuerst erhaltenen Produktenmatrix:

$$(A', A).$$

Der Gang der Rechnung sieht nun folgendermassen aus:

Zuerst wird aus den Werten $\bar{u}_i, u_{oi}$ und $1/u_{oi}$ auf der einen und h_i auf der anderen Seite die Produktenmatrix aufgebaut. Da auch

ein von u unabhängiger Term berechnet werden soll, muss als zusätzliches Glied in die ursprüngliche Matrix die 1 eingeführt werden. Da für eine u -Matrix verschiedene Messreihen h_i (für die verschiedenen k' -Werte) vorhanden sind, wird aus rechentechnischen Gründen die Eingabeform der Matrix transponiert:

$$\begin{array}{ccccccc}
 1 & 1 & 1 & . & . & . & 1 \\
 1/u_{01} & 1/u_{02} & 1/u_{03} & . & . & . & 1/u_{0m} \\
 \bar{u}_1 & \bar{u}_2 & \bar{u}_3 & . & . & . & \bar{u}_m \\
 u_{01} & u_{02} & u_{03} & . & . & . & u_{0m} \\
 h_1 & h_2 & h_3 & . & . & . & h_m
 \end{array}$$

Die Produktenmatrix hat dann folgendes Aussehen:

$$\begin{array}{ccccccc}
 m & (1, 1/u_{0i}) & (1, \bar{u}_i) & (1, u_{0i}) & (1, h_i) & & \\
 & (1/u_{0i}, 1/u_{0i}) & (1/u_{0i}, \bar{u}_i) & (1/u_{0i}, u_{0i}) & (1/u_{0i}, h_i) & & \\
 & & (\bar{u}_i, \bar{u}_i) & (\bar{u}_i, u_{0i}) & (\bar{u}_i, h_i) & & \\
 & & & (u_{0i}, u_{0i}) & (u_{0i}, h_i) & & \\
 & & & & (h_i, h_i) & &
 \end{array}$$

Da diese Matrix symmetrisch ist, wurde nur die rechte obere Seite angeschrieben. Der Rest kann entsprechend ergänzt werden. Die Produktenmatrix wird dann mit Hilfe des Gauss-Algorithmus gelöst, was durch den symmetrischen Charakter erleichtert wird. Darauf berechnet man die "Restbeträge" der einzelnen Zeilen, indem man die gefundenen Werte der unbekannten in die Gleichungen einsetzt. Diese Restbeträge werden dann quadriert, summiert und durch $(n - 4)$ dividiert. Die Wurzel daraus gibt den Fehler für $\underline{h}$ an.

Nun stellt man die Kehrmatrix obiger Produktenmatrix auf. Die Quadratwurzeln der Diagonalelemente dieser Kehrmatrix multipliziert mit dem Fehler für $\underline{h}$ ergeben dann die Fehler der einzelnen Größen.

Die elektronische Rechenmaschine führt die Rechnung nach dem gleichen Schema aus. Benutzt wurde ein fertiges Programm, das von Tebling/Koch unter dem Titel

"Lineare Regression mit Auswahlmethode"

im März 1963 hergestellt und unter der laufenden Zuse-Nr. 23019/B für die Zusc Z 23 herausgegeben wurde. Dieses Programm, das für bis zu 40 Unbekannte und einer beliebig grossen Zahl von Messwerten angelegt ist, berechnet zwar eine ganze Anzahl in diesem Falle nicht interessierende Grössen, wurde aber trotzdem verwendet, da die Rechenzeit noch immer sehr kurz war.

Bei der elektronischen Berechnung wurde auch der Versuch gemacht, die van-Deemter-Gleichung in ihrer viergliedrigen Form einzugeben. Es war hierbei der Gedanke verfolgt worden, auf diesem Wege - also über eine einfache Druckänderung bei sonst konstanten Bedingungen - ein Auseinandernehmen des c -Terms zu versuchen. Der dabei auftretende Misserfolg ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich einerseits infolge eines zu kleinen Δp die Werte von $\bar{u}$ und u_0 zu wenig unterschieden und andererseits der c_g -Term im Verhältnis zum c_1 -Term zu klein ist.

V 5) Angabe der Ergebnisse in Tabellenform.

In diesem Teil der Arbeit sollen die Ergebnisse in Tabellenform angegeben werden. Für einen allgemeinen Überblick werden zuerst alle gemessenen Werte in Form der a , b und c -Konstanten der van-Deemter-Gleichung wiedergegeben. Anschliessend werden dann aus diesen Werten, so weit möglich, d.h. so weit die Diffusionskoeffizienten für die betreffenden Substanzen für beide Medien bekannt sind, die Werte für λ , γ und d_f angeführt.

Zur besseren Übersicht sind teilweise auch die Werte für k' und der Fehler für h mitgenannt, um ein leichteres Interpretieren der Werte zu ermöglichen.

Tab. 6 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne I bei T = 25°

Kolonnendaten: Klassisch gepackte Kolonne, L = 200 cm,
 id = 0,4 cm, 5% Squalan auf Chromosorb W,
 $d_p = 0,010 - 0,012$ cm, $n_{\text{Min.}} = 0,08$ cm.
 $K = 2,02 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$

Betriebsbedingungen: Trägergas N₂, p₀ = 0,5 atü,
 $\Delta p = 0,05 - 4,35$ at, $\bar{u} = 0,28-20,2$ cm/sec.,
 Probemenge = 30 - 60 μ /Komp.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.]	$c \times 10^3$ [sec.]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	40 ± 5	88 ± 4	14,9 ± 0,4	9,3	11	2,365
2.2.C ₄	52 ± 7	71 ± 5	18,3 ± 0,6	13,3	16	3,549
2.C ₅	40 ± 5	66 ± 4	16,4 ± 0,4	9,5	12	5,299
n-C ₆	18 ± 3	86 ± 3	16,0 ± 0,3	6,9	9	7,560
2.2.3.C ₄	26 ± 2	78 ± 2	18,1 ± 0,2	3,8	5	11,40
2.3.C ₅	14 ± 2	83 ± 2	16,7 ± 0,2	4,0	5	16,70
n-C ₇	17 ± 2	67 ± 3	14,5 ± 0,2	3,7	5	23,16

Tab. 7 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne I bei T = 50°C.

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitäts-
 koeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab. 6.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	27 ± 2	104 ± 1	10,7 ± 0,2	3,4	5	1,197
2.2.C ₄	32 ± 2	92 ± 1	14,2 ± 0,2	3,7	5	1,739
2.C ₅	19 ± 2	99 ± 1	14,2 ± 0,2	5,1	7	2,434
n-C ₆	18 ± 2	96 ± 1	13,4 ± 0,2	4,6	6	3,317
2.2.3.C ₄	22 ± 2	86 ± 1	15,3 ± 0,2	3,4	5	4,906
2.3.C ₅	18 ± 2	89 ± 1	14,8 ± 0,1	2,9	4	6,781
n-C ₇	17 ± 2	82 ± 1	13,5 ± 0,2	3,5	5	9,019

Tab. 8 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne I bei T = 75°C.

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitätskoeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab. 6.

	$a \times 10^3$	$b \times 10^3$	$c \times 10^3$	$\Delta h \times 10^3$	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
	[cm]	[cm ² /sec.]	[sec. ⁻¹]	[cm]		
n-C ₅	13 ± 2	134 ± 2	10,8 ± 0,2	3,0	4	0,661
2.2.C ₄	18 ± 3	114 ± 3	13,2 ± 0,2	4,3	6	0,952
2.C ₅	6 ± 3	124 ± 3	14,1 ± 0,2	4,8	7	1,260
n-C ₆	6 ± 3	123 ± 3	13,5 ± 0,2	4,5	6	1,651
2.2.3.C ₄	17 ± 4	101 ± 5	14,5 ± 0,4	7,3	10	2,415
2.3.C ₅	11 ± 2	105 ± 2	14,3 ± 0,2	3,5	5	3,161
n-C ₇	3 ± 2	103 ± 2	14,2 ± 0,2	3,7	5	3,998

Tab. 9 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne I bei T = 100°C.

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitätskoeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab. 6.

	$a \times 10^3$	$b \times 10^3$	$c \times 10^3$	$\Delta h \times 10^3$	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
	[cm]	[cm ² /sec.]	[sec. ⁻¹]	[cm]		
n-C ₅	18 ± 2	145 ± 1	9,1 ± 0,2	4,9	7	0,397
n-C ₆	13 ± 2	130 ± 1	11,1 ± 0,2	5,2	8	0,897
2.2.3.C ₄	14 ± 2	115 ± 1	12,7 ± 0,2	3,7	5	1,292
n-C ₇	19 ± 2	102 ± 1	11,5 ± 0,4	9,2	13	1,957

Tab. 10 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne II
mit $p_0 = 0,1$ atü.

Kolonnendaten: Klassisch gepackte Kolonne, $L = 200$ cm,
 $i_d = 0,4$ cm, 5% Squalan auf Chromosorb W,
 $d_p = 0,010 - 0,012$ cm, $h_{\text{Min.}} = 0,08$ cm.
 $K = 1,91 \times 10^{-7}$ cm²

Betriebsbedingungen: Trägergas N₂, $T = 75^\circ\text{C}$.

$\Delta p = 0,05 - 4,35$ at, $\bar{u} = 0,30 - 19,5$ cm/sec.,

Probemenge = 30 - 60 μl /Komp.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.][sec. ⁻¹]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	$7,7 \pm 6,0$	187 ± 6	$14,1 \pm 0,5$	9,3	12	0,613
n-C ₆	$-20,2 \pm 6,9$	175 ± 7	$17,8 \pm 0,6$	10,6	13	1,498
2.2.3.C ₄	$-10,6 \pm 5,5$	153 ± 5	$17,7 \pm 0,5$	8,6	11	2,185
n-C ₇	$-7,3 \pm 4,0$	141 ± 4	$15,2 \pm 0,3$	6,1	8	3,579

Tab. 11 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne II
mit $p_0 = 0,5$ atü.

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitäts-
koeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab.10.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.][sec. ⁻¹]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	$7,8 \pm 5,3$	137 ± 5	$13,5 \pm 0,5$	7,7	10	0,661
n-C ₆	$-7,3 \pm 5,5$	133 ± 5	$17,5 \pm 0,5$	8,1	10	1,651
2.2.3.C ₄	$-3,6 \pm 3,9$	114 ± 4	$18,6 \pm 0,4$	5,7	7	2,416
n-C ₇	$-4,0 \pm 2,5$	109 ± 3	$16,4 \pm 0,2$	3,7	5	3,998

Tab. 12 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne II
mit $p_0 = 1,0$ atü.

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitätskoeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab.10.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	21,2 ± 4,2	93 ± 2	13,1 ± 0,4	7,6	10	0,619
n-C ₆	12,6 ± 4,2	83 ± 1	16,0 ± 0,5	7,7	10	1,510
2.2.3.C ₄	4,8 ± 6,0	77 ± 2	18,9 ± 0,6	10,9	13	2,203
n-C ₇	6,6 ± 2,6	72 ± 1	17,3 ± 0,3	4,4	5	3,615

Tab. 13 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne III für $T = 25^\circ$

Kolonnendaten: Klassisch gepackte Kolonne, $L = 200$ cm,
 $i_d = 0,4$ cm, 20% Squalan auf Chromosorb W,
 $d_p = 0,010 - 0,012$ cm, $h_{\text{Min.}} = 0,11$ cm.
 $K = 2,53 \times 10^{-7}$ cm²

Betriebsbedingungen: Trägergas N₂, $p_0 = 0,5$ atü.

$\Delta p = 0,1 - 4,35$ at, $\bar{u} = 0,50 - 19,5$ cm/sec.,

Probemenge = 30 - 60 μ /Komp.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	16,8 ± 6,9	93 ± 5	31,5 ± 0,5	11,4	10	7,089
n-C ₆	1,9 ± 10,7	108 ± 8	30,8 ± 0,8	17,7	15	22,63
2.2.3.C ₄	17,5 ± 7,1	72 ± 5	32,7 ± 0,5	11,7	10	34,14
n-C ₇	14,7 ± 7,8	112 ± 10	28,2 ± 0,5	11,1	10	

Tab. 14 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne III bei $T = 50^\circ$

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitätskoeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab. 13.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	14,7 ± 7,8	112 ± 9	28,2 ± 0,5	11,1	10	3,656
n-C ₆	8,6 ± 7,0	116 ± 9	30,4 ± 0,5	10,0	9	9,917
2.2.3.C ₄	10,6 ± 6,7	91 ± 8	30,7 ± 0,4	9,5	9	14,94
n-C ₇	7,6 ± 4,0	86, ± 5	26,9 ± 0,2	5,7	5	27,07

Tab. 15 Angabe der van-Deemter-Konstanten für Kolonne III bei $T = 75^\circ$

Sonstige Kolonnendaten, mit Ausnahme des Permeabilitätskoeffizienten, und die Betriebsbedingungen siehe Tab. 13.

	$a \times 10^3$ [cm]	$b \times 10^3$ [cm ² /sec.]	$c \times 10^3$ [sec. ⁻¹]	$\Delta h \times 10^3$ [cm]	$\frac{\Delta h \times 100}{h_{\text{Min.}}}$	k'
n-C ₅	6,1 ± 3,5	124 ± 2	23,1 ± 0,3	6,3	6	1,966
n-C ₆	0,3 ± 2,9	113 ± 2	27,0 ± 0,2	5,2	5	4,861
2.2.3.C ₄	9,1 ± 3,5	100 ± 2	28,1 ± 0,3	6,3	6	7,142
n-C ₇	0,7 ± 3,4	97 ± 2	27,7 ± 0,2	6,0	5	11,70

Für die λ , γ , d_f -Tabellen ist ein allgemeiner Fehler nur sehr schwer anzugeben, da er meist nur für eine Zeile gilt. In diesem Zusammenhang ist auf die Tabellen 6 bis 15 hinzuweisen, in denen Fehlerangaben gemacht sind. Die dort angegebenen Grössen sind im gleichen prozentualen Anteil auf die Tabellenwerte zu übertragen.

Tab. 16 Angabe der λ -Werte für Kolonne I.

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 6.

$T^{\circ} C.$	$n-C_5$	$2.2.C_4$	$2.C_5$	$n-C_6$	$2.2.3.C_4$	$2.3.C_5$	$n-C_7$
25	1,84	2,36	1,79	0,83	1,17	0,65	0,77
50	1,20	1,45	0,84	0,82	1,01	0,81	0,78
75	0,60	0,81	0,28	0,28	0,77	0,49	0,14
100	0,80	-	-	0,60	0,61	-	0,88

Tab. 17 Angabe der λ -Werte für Kolonne II.

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 10.

P_0	$n-C_5$	$n-C_6$	$2.2.3.C_4$	$n-C_7$
0,1	- 0,35	- 0,92	- 0,48	- 0,33
0,5	0,35	- 0,33	- 0,16	- 0,18
1,0	0,96	0,57	0,22	0,30

Tab. 18 Angabe der λ -Werte für Kolonne III.

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 13.

$T^{\circ} C.$	$n-C_5$	$n-C_6$	$2.2.3.C_4$	$n-C_7$
25	0,77	- 0,08	0,79	-
50	0,67	- 0,39	0,48	0,35
75	0,28	0,02	0,42	0,03

Tab. 19 Diffusionskoeffizienten in der Gasphase D_g für Stickstoff.

Die Werte für Normaldruck wurden der Arbeit von Desty (27) entnommen, die anderen daraus errechnet. (D_g [cm²/sec.])

Substanz	T ° C.	0,0	0,1	0,5	1,0
(p ₀ in atü)					
n - C ₅	25	0,0758	0,0689	0,0543	0,0379
	50	0,0856	0,0777	0,0570	0,0428
	75	0,0957	0,0869	0,0638	0,0478
n - C ₆	25	0,0691	0,0628	0,0460	0,0346
	50	0,0779	0,0708	0,0519	0,0389
	75	0,0872	0,0792	0,0581	0,0436
n - C ₇	25	0,0638	0,0580	0,0425	0,0319
	50	0,0720	0,0654	0,0479	0,0360
	75	0,0805	0,0732	0,0536	0,0403

Tab. 20 Angabe der δ -Werte für Kolonne I

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 6.

T ° C.	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇
25	0,90	0,95	0,77
50	0,91	0,95	0,86
75	1,04	1,07	0,95
100	1,01	1,00	0,84

Tab. 21 Angabe der δ' -Werte für Kolonne II

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 10.

P_0	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇
0,1	1,07	1,10	0,96
0,5	1,08	1,14	1,02
1,0	0,97	0,95	0,89

Tab. 22 Angabe der δ' -Werte für Kolonne III

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 13.

T ° C.	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇
25	0,85	1,17	-
50	0,96	1,12	0,90
75	0,97	0,97	0,89

$$d_f = \sqrt{(\pi^2/8) \cdot c \cdot D_1 \cdot \frac{(1 + k')^2}{k'}} \times 10^5 \text{ [cm]}$$

Tab. 23 Angabe der d_f -Werte für Kolonne I

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 6.

T ° C.	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇
25	3,31	4,61	6,80
50	3,19	4,00	5,37
75	4,54	4,82	5,71

Tab. 24 Angabe der d_f -Werte für Kolonne II

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 10.

p_0	$n-C_5$	$n-C_6$	$n-C_7$
0,1	5,21	5,49	5,75
0,5	5,10	5,45	5,98
1,0	5,11	5,22	6,11

Tab. 25 Angabe der d_f -Werte für Kolonne III

Kolonnendaten und Betriebsbedingungen siehe Tab. 13.

T ° C.	$n-C_5$	$n-C_6$	$n-C_7$
25	6,76	10,2	-
50	6,27	8,88	12,42
75	6,91	8,88	12,05

Tab. 26 Diffusionskoeffizienten in Squalan,
(nach Desty 27) $D_1 \times 10^6$ [cm²/sec.]

T ° C.	$n-C_5$	$n-C_6$	$n-C_7$
25	1,25	1,11	1,01
50	1,94	1,73	1,56
75	3,70	3,29	2,98

V 6) Bewertung der Ergebnisse.

Um zu einem abschliessenden Urteil zu kommen, muss man vorher die einzelnen Konstanten der van-Deemter-Gleichung für sich betrachten und versuchen, ihnen einen Platz im Gesamtbild der Experimente zuzuordnen.

Zur besseren Übersicht sollte noch eine Vereinbarung über die Benennung gemacht werden: Unter Abweichung, Streuung oder Differenz sollen die Unterschiede zwischen den gemessenen Werten z.B. innerhalb einer Kolonne oder einer Zeile verstanden werden. Mit Fehler wird dagegen der Fehler der Einzelmessung gemeint, wobei die Fehler in den Tabellen 6 - 15 hinter jedem Zahlenwert angegeben sind. Zur Veranschaulichung aus Tab. 6, erste Spalte: Die a-Werte haben für $T = 25^{\circ}$ bei der Kolonne I eine Abweichung von 0,17 - 0,52 mm, also praktisch 200%, bezogen auf den niedrigsten Wert. Ihr Fehler liegt zwischen 0,02 und 0,07 mm, er beträgt demnach ca. 13%, bezogen auf die jeweiligen a-Werte.

a) a-Wert und λ , der Packungsfaktor.

Es ist unmöglich, den erhaltenen Werten für a eine globale Ordnung zu geben. Dafür streuen die Ergebnisse zu stark und vor allem zu regellos. Von den insgesamt fast 50 bestimmten a-Werten (Kolonne I = 25, Kolonne II und III je 12), zu deren Berechnung ca. 750 Chromatogramme aufgenommen und ausgewertet wurden, erhält man etwa das folgende Bild:

a) Streuung der Werte für eine Kolonne.

Der Bereich, in dem die a-Werte für die einzelnen Kolonnen streuen, lag bei:

Kolonne I: 0,03 - 0,52 mm,

Kolonne II: (- 0,20) - 0,21 mm und

Kolonne III: (-0,09) - 0,18 mm.

(Die Kolonnendaten sind den Tabellen 6, 10 und 13 zu entnehmen.)

Da in allen drei Fällen mit Packungen der gleichen Korngrösse gearbeitet wurde, schwanken die λ -Werte entsprechend.

Unterschiedliche $\underline{a}$ -Werte erhält man:

- 1.) Bei konstantem T und wechselndem k' -Wert, (Tab. 6):
 $\underline{a} = 0,03 - 0,18 \text{ mm},$
- 2.) Bei konstantem k' -Wert und wechselnder Temperatur (Tab. 6 - 9):
 $\underline{a} = 0,17 - 0,40 \text{ mm}$ und
- 3.) bei der Betrachtung des $\underline{a}$ -Wertes einer Substanz bei wechselnden Temperaturen (Tab. 6 - 9), z.B. für n-Pentan: $\underline{a} = 0,13 - 0,40 \text{ mm}.$

Am interessantesten ist natürlich die Versuchsreihe mit wechselndem Kolonnenausgangsdruck. Denn hier sollte nach der Theorie alles konstant bleiben: Es ist eine Kolonne, eine Temperatur und eine Substanz, also ein k' -Wert. Und doch unterscheiden sich die einzelnen $\underline{a}$ -Werte ganz beträchtlich (Tab. 10 - 12 und Abb. 9).

Kolonne II, ($T = 75^{\circ}$, $n\text{-C}_5$, $k' = 0,6$, $p_0 = 0,1 - 1,0 \text{ atü}$):

$$\underline{a} = 0,08 - 0,21 \text{ mm},$$

Kolonne II, ($T = 75^{\circ}$, $p_0 = 0,1 \text{ atü}$, $k' = 0,6 - 3,6$):

$$\underline{a} = 0,08 - (-0,20) \text{ mm}.$$

B) Fehler der ermittelten $\underline{a}$ -Werte.

Die Fehler der $\underline{a}$ -Werte sind sehr gross, denn schon kleine Fehler von $\underline{c}$ ergeben grosse Auswirkungen auf $\underline{a}$. Da man die Fehler nicht direkt messen kann, werden sie über die Produktenmatrix mit dem auftretenden Messfehler verbunden. (Siehe V 4, Seite 46). Den, auf diese Weise ermittelten Fehlern, kann man mehr als nur statistischen Wert zumessen. Dennoch sollte man immer an diese Art der Berechnung der Fehler denken, wenn man mit ihnen arbeitet. Eine genauere Überlegung zeigt die Glaubwürdigkeit dieser Fehlerkopplung:

Der Gesamtfehler von $\underline{h}$ wird in drei Anteile aufgegliedert:

- 1.) Der Fehler, der von der Geschwindigkeit unabhängig ist, wird zuerst herausgezogen. Er ist dann der Fehler von $\underline{a}$.
- 2.) Der Anteil, der bei kleinen Werten von $\underline{u}$ ausschlaggebend ist, taucht dann als Fehler von $\underline{b}$ auf.
- 3.) Der Betrag, der mit höheren Trägergasgeschwindigkeiten an Gewicht gewinnt, ist als Fehler von $\underline{c}$ zu finden.

Die Summe dieser drei Fehler ist grösser als der Fehler von $\underline{h}$. Aus den Tabellen 6 - 15 ist ersichtlich, dass der Fehler des $\underline{a}$ -Wertes immer etwa 60% des Fehlers des $\underline{h}$ -Wertes ausmacht. Aufgrund der grossen Unterschiede der $\underline{a}$ -Werte bei einem etwa gleichbleibenden Fehler von $\underline{h}$ ergeben sich nun sehr grosse Unterschiede bei prozentualen Fehlerangaben. Er kann so von ca. 6 bis 1000% schwanken.

Der den Tabellen 6 bis 15 entnommene Fehler von $\underline{a}$ liegt etwa bei 0,02 bis 0,06 mm. Der Fehler von $\underline{h}$ zum Vergleich: 0,03 - 0,10 mm. Da, wie in Tab. 6 - 10 angegeben, die $\underline{a}$ -Werte für die Kolonne I in einem Bereich von 0,03 bis 0,52 mm liegen, kann man ihre Unterschiede nicht mit den berechneten Fehlern erklären.

γ) Systematik des $\underline{a}$ -Wertes.

Es ist, wie gesagt, fast aussichtslos, in die gefundenen Werte einen systematischen Gang hineinzwängen zu wollen. Wenn es hier dennoch versucht werden soll, dann nur der Übersichtlichkeit halber.

Die $\underline{a}$ -Werte fallen mit steigender Temperatur. Gegen diese Aussage verstossen nur die bei 100° gemessenen Werte, die über den vorhergehenden liegen. (Tab. 6 - 9 und 13 - 15).

Mit zunehmendem Kolonnenausgangsdruck steigen die $\underline{a}$ -Werte an. Gegen diese Regel wurden keine Ausnahmen gefunden. (Tab. 10 - 12).

Bei konstantem k' -Wert und wechselnder Temperatur ist das Bild sehr uneinheitlich: Meist fällt der $\underline{a}$ -Wert, wenn die Temperatur ansteigt, es gibt aber auch Minima in diesen Kurven. (Tab. 6 - 9).

Bei wechselndem k' -Wert und konstanten Temperaturen hat man die meisten Interpretationsmöglichkeiten:

Bei Kolonne I fallen die $\underline{a}$ -Werte bei homologen Reihen. Bei verzweigten Kohlenwasserstoffen liegen die $\underline{a}$ -Werte jedoch höher als bei geradkettigen. Auch hier zeigen die $\underline{a}$ -Werte bei 100° Anomalien, bis auf das - von den nichtgeradkettigen allein

aufgenommene - 2.2.3.-C₄, das einen sehr regelmässigen Gang aufweist. (Tab. 6 - 9).

Die a-Werte der Kolonne II zeigen in diesem Falle ein sehr uneinheitliches Bild: Sie sind für n-C₇ tiefer als für n-C₅. n-C₆ fällt mit negativen Werten vollkommen aus der Reihe. Der Wert für 2.2.3.-C₄ liegt im Durchschnitt höher als der von n-C₅. (Tab. 10 - 12).

b) Der b-Term bzw. γ .

Während es für den a-Term gleichgültig ist, welchen Begriff - a oder λ - man zur Grundlage einer Betrachtung machen soll, ist es für den b-Term wichtig, von γ auszugehen, da man nur auf diesem Wege zu vergleichbaren Werten kommt. Es lohnt sich also nur, die Substanzen in die Überlegung einzubeziehen, für die die Diffusionskoeffizienten in der Gasphase bekannt sind. Für den c-Term ist dann noch die Kenntnis vom Diffusionskoeffizienten in der stationären Phase wichtig, so dass von den sieben ursprünglich verwendeten Substanzen nur die drei geradkettigen in die Rechnung einbezogen wurden.

Die γ -Werte sind entschieden "konstanter" als die oben besprochenen a-Werte. Sie variieren nur in einem Bereich von $\pm 10\%$. (Tab. 20 - 22). Da die Fehler der b-Werte nur 2 - 4% ausmachen (Tab. 6 - 15) - oft liegen sie sogar unter 1% (Tab. 7 und 9) - muss man trotzdem sagen, dass die Unterschiede ausserhalb des Fehlerbereiches liegen.

Auch hier ist es schwierig, einen Gang bei den Differenzen anzugeben. Bei Kolonne I ist es etwa umgekehrt wie beim a-Wert: γ steigt mit zunehmender Temperatur an, nur bei $T = 100^{\circ}$ gibt es einen Abfall, der vollkommen unmotiviert ist. Mit ansteigenden k' -Werten gibt es erst einen Anstieg und dann einen Abfall, und das sogar innerhalb einer homologen Reihe, was eigentlich nur dafür spricht, dass Erklärungen sinnlos sind, es sei denn, man traut den für diese Arbeit verwendeten Diffusionskoeffizienten für die Gasphase nicht. (Die Diffusionskoeffizienten für die Gasphase wurden ebenso wie die für die stationäre Phase, also Squalan, aus der Arbeit von Desty und Goldup

entnommen (27). (Tab. 20).

Den gleichen Effekt - Abfall nach anfänglichem Ansteigen - findet man für wachsende k' -Werte auch bei den Kolonnen II und III. (Tab. 21 und 22).

Etwas Gleichlaufendes ergibt sich bei wechselndem Kolonnenaustrittsdruck bei Kolonne II. (Tab. 21), Die γ -Werte steigen von $p_0 = 0,1$ auf $p_0 = 0,5$ atü in verschieden starkem Maße an, um dann bei weiterer Erhöhung von p_0 auf 1,0 atü unter den Ausgangswert zu fallen.

Bei Kolonne III zeigt sich etwas Merkwürdiges (Tab. 22):

Bei $n-C_5$ steigt γ mit zunehmender Temperatur an, bei $n-C_6$ fällt es dagegen, während der γ -Wert für $n-C_7$ praktisch konstant ist.

Auch für den γ -Wert kann man das Folgende zusammenfassend sagen: Eine Systematik, die Ausgangspunkt für einen Erklärungsversuch sein kann, ist aus den aufgenommenen Werten nicht zu erhalten.

c) Der c -Term bzw. d_f .

Die Zerlegung des c -Terms in einen c_g - und einen c_l -Anteil ist bei den klassisch gepackten Kolonnen mit einem Gewichtsanteil der stationären Phase von 5 - 20% gemessen am festen Trägermaterial nicht nötig, da der c_g -Term nur verschwindend kleine Werte annimmt. Das wurde für die hier durchgeführte Untersuchung mit Absicht so ausgesucht, da auf diese Weise einerseits eine Fehlermöglichkeit ausgeschaltet wurde, andererseits die bisher übliche Methode (Purnell 22) zur Zerlegung des Massentransport-Terms in c_g und c_l auf die Konstanz der Konstanten der van-Deemter-Gleichung beruht, die ja hier in Frage gestellt wurde.

Auf die Einführung des Kopplungsterms von Giddings konnte verzichtet werden, weil 1.) c_g sehr klein gegenüber c_l ist und 2.) $\bar{u}$ in sämtlichen Versuchen relativ klein ist.

Der d_f -Wert ist die sogenannte effektive Filmdicke der stationären Phase. Er hat dem Sinn nach die physikalisch festgelegteste Deutung. Es ist also ein Prüfstein der bisherigen Theorie, wie sich d_f bei wechselnden Parametern, vor allem bei wech-

selnder Belegung, verhält.

Bei Kolonne I ergeben sich alle denkbaren Variationsmöglichkeiten mit steigender Temperatur (Tab. 23): Anstieg bei $n-C_5$, Abfall bei $n-C_7$, Abfall und Wiederanstieg auf den Ausgangswert bei $n-C_6$. Die Werte bei $T = 50^\circ$ liegen dabei in allen Fällen etwas zu hoch für den angegebenen Gang. Insgesamt machen die gefundenen Unterschiede etwa 50% aus.

Kolonne II mit wechselndem Kolonnenausgangsdruck ergibt für konst. k' fast nur Differenzen in Grösse der Fehler, die durchschnittlich bei 2 - 3% der d_f -Werte liegen (Tab. 24).

Auch bei Kolonne III kann man - ebenfalls für $k' = \text{konst.}$ - kaum Unterschiede feststellen, wenn man vom 25° -Wert bei $n-C_6$ absieht (Tab. 25).

Erstaunlich sind die Differenzen der d_f -Werte mit wechselndem k' innerhalb der einzelnen Temperaturwerte. Sie steigen mit steigendem k' -Wert stark an (Tab. 24 - 26).

Des weiteren kann man sagen, dass die d_f -Werte bei einer vierfach stärkeren Belegung in etwa verdoppelt werden. So sprechen alle Erfahrungen mit dem d_f -Wert gegen eine so enge Kopplung an die physikalische Erklärung der Filmdicke. Denn diese kann weder mit der Temperatur noch mit dem k' -Wert der getesteten Substanzen grosse Veränderungen erfahren. Man muss so wenigstens das eine sagen: Im d_f -Wert kann die Filmdicke beinhaltet sein, sie ist es aber nicht allein. Es müssen noch andere, wesentliche Anteile in dieser Konstanten beinhaltet sein.

V1) Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer breit angelegten Meßserie wurde am Beispiel der klassisch gepackten Kolonne gezeigt, dass die Konstanten der van-Deemter-Gleichung keine ausreichende Konstanz aufweisen. Die gemessenen Ergebnisse wurden dabei auf einer elektronischen Rechenanlage vom Typ Zuse Z 23 ausgewertet, die auch die Fehler mitberechnete.

Der a-Term, von dem angenommen wird, er würde sich bei gleichbleibender Teilchengrösse der Packung von Kolonne zu Kolonne kaum ändern, zeigte schon bei einer Kolonne mit wechselnden Versuchsbedingungen grosse und vollkommen regellose Unterschiede. Beim Vergleich verschiedener Kolonnen ($d_p = \text{konst.}$) ergab sich das gleiche Bild. Des weiteren wurden auch negative a-Werte gefunden.

Der γ -Wert als Grundlage des b-Terms zeigte entschieden bessere Konstanz; und doch wurden auch hier Differenzen bis zum Zehnfachen der Fehler registriert.

Ein ähnliches Bild, nur mit grösseren Abweichungen von der Konstanz, zeigt sich bei der mittleren Filmdicke d_f . Nach den gemessenen Werten soll die "Filmdicke" je nach den Versuchsbedingungen um mehr als 50% schwanken.

Aus den Ergebnissen der hier durchgeführten Untersuchungen kann man den Konstanten der van-Deemter-Gleichung keinen physikalischen Sinn geben. Aus diesem Grunde ist es bestimmt berechtigt, sie als die Faktoren der verkürzten Laurent-Reihe zu betrachten, die sich von Fall zu Fall ändern, um eine möglichst gute Kurvenanpassung zu gewährleisten.

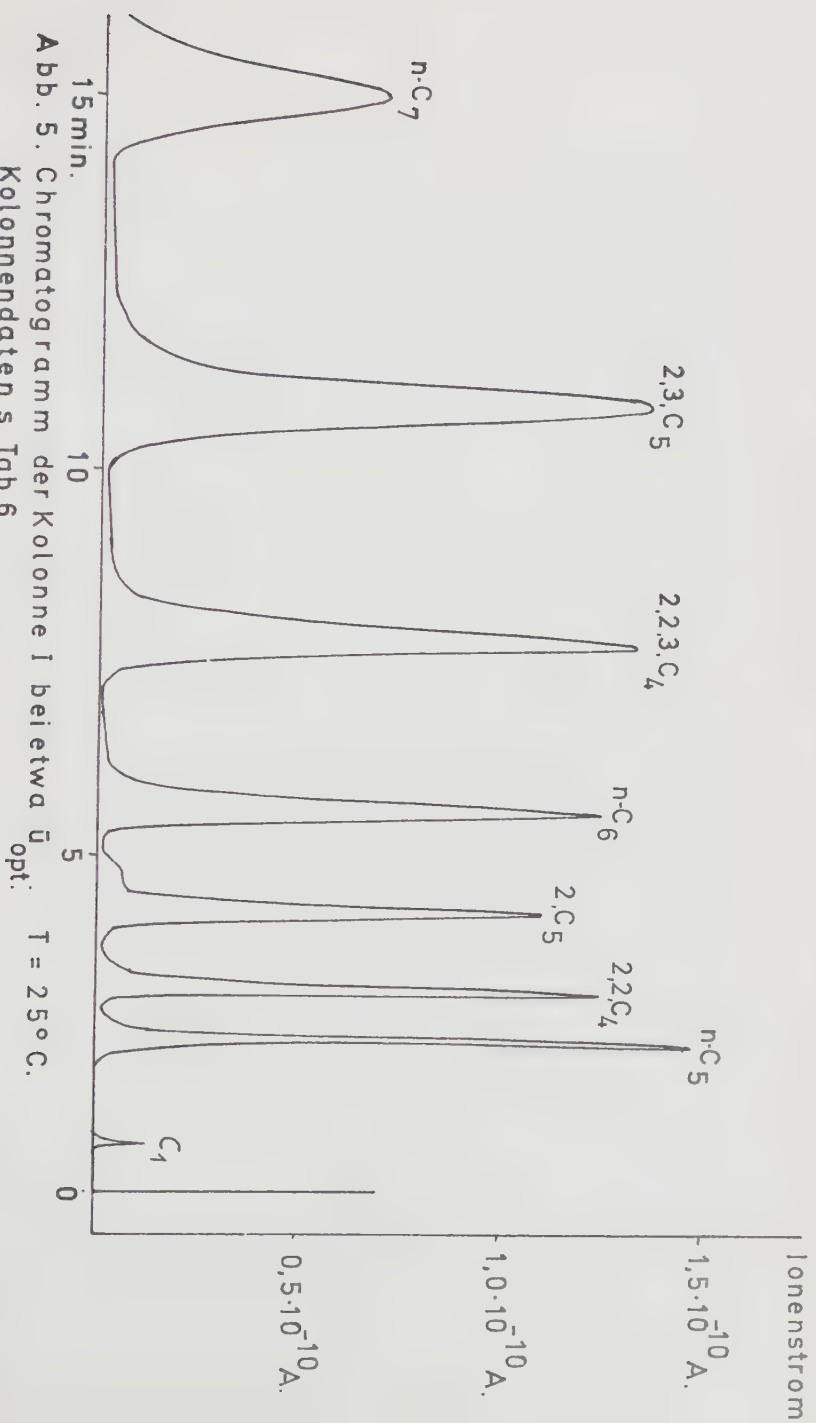


Abb. 5. Chromatogramm der Kolonne I bei etwa $\bar{u}$ opt. $T = 25^\circ C$.
 Kolonnenraten s. Tab. 6.
 Bypass: 1:10, $\bar{u} = 5,6$ cm/sec.

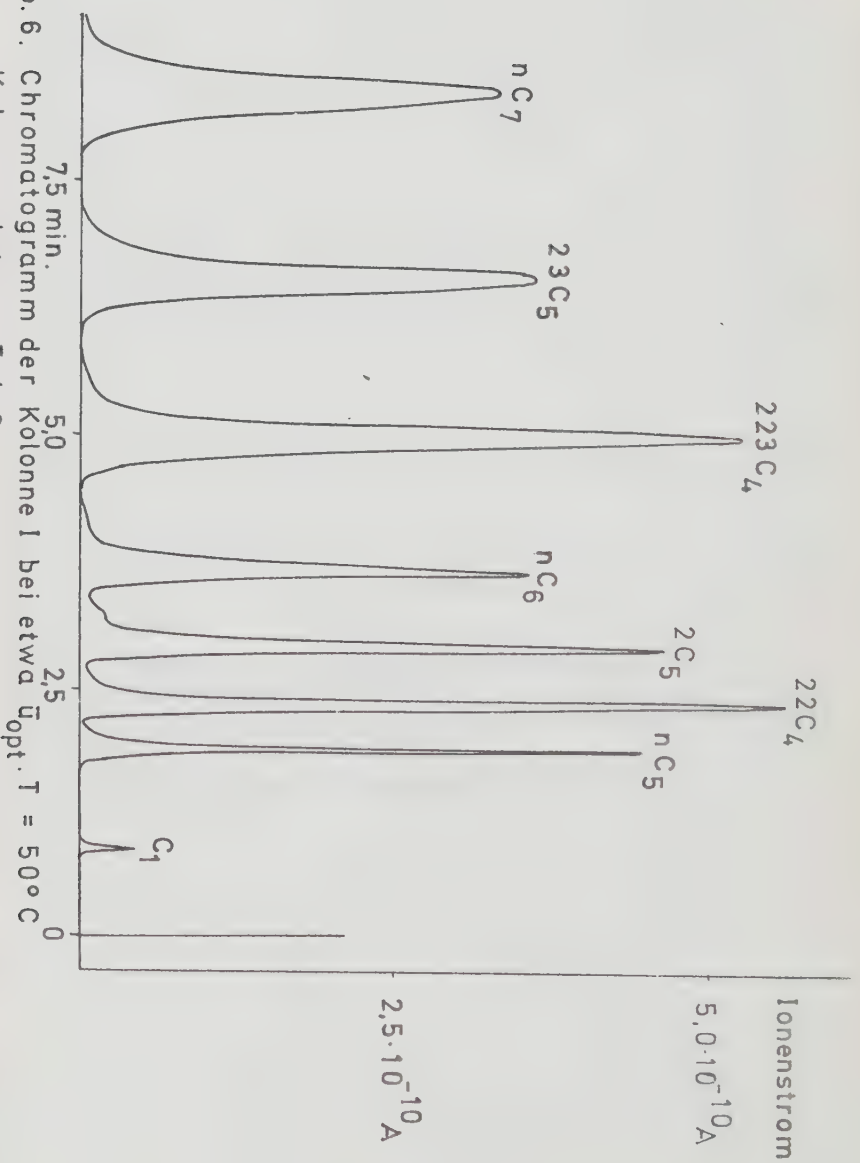


Abb. 6. Chromatogramm der Kolonne I bei etwa $\bar{u}_{opt}$. $T = 50^\circ \text{C}$.
 Kolonnendaten s. Tab. 6.
 Bypass: 1:12, $\bar{u} = 5.3 \text{ cm/sec}$.

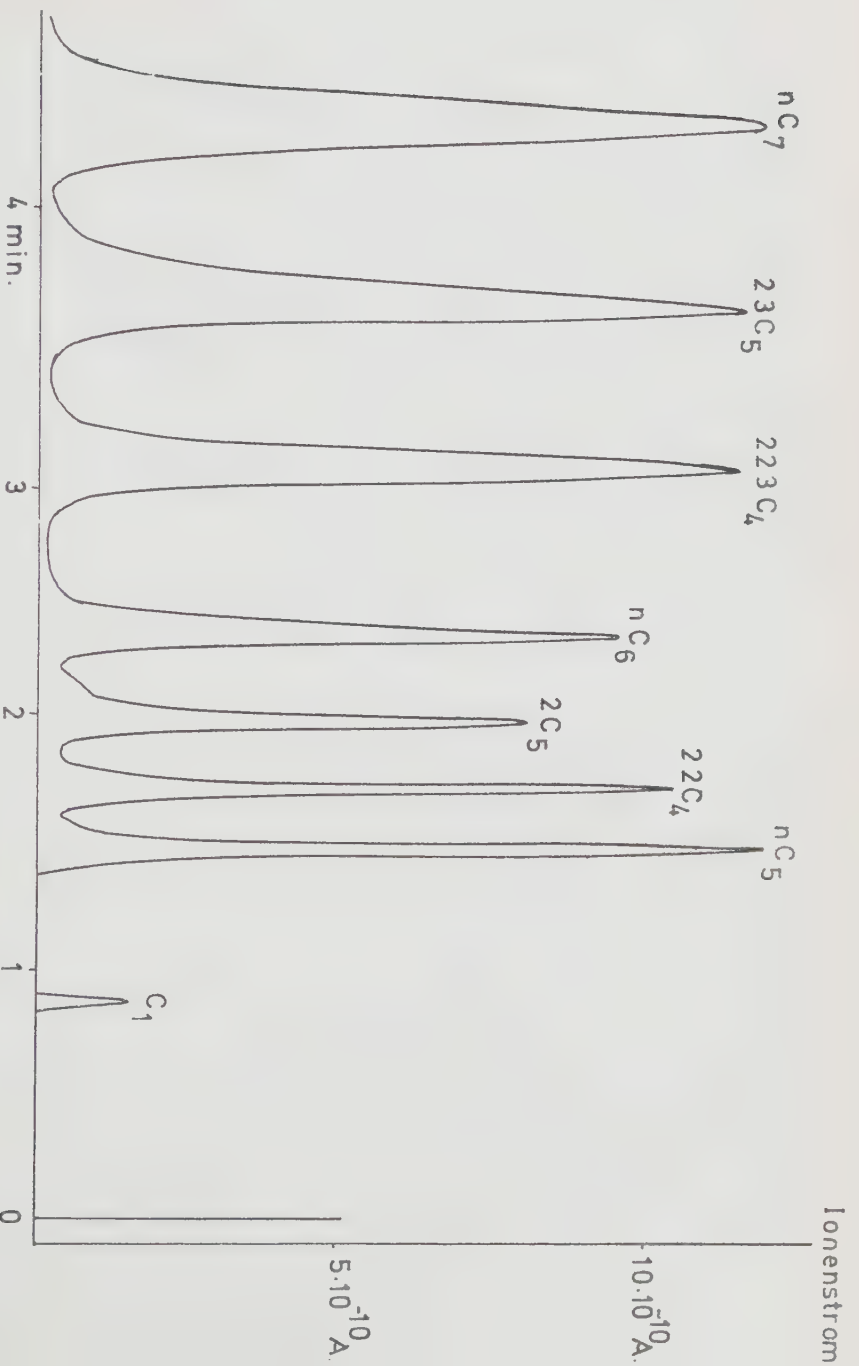


Abb. 7. Chromatogramm der Kolonne I bei etwa $\bar{u}_{opt}$. $T = 75^\circ C$.
 Kolonnendaten s. Tab. 6.
 Bypass: 1:15, $\bar{u} = 5,0$ cm/sec.

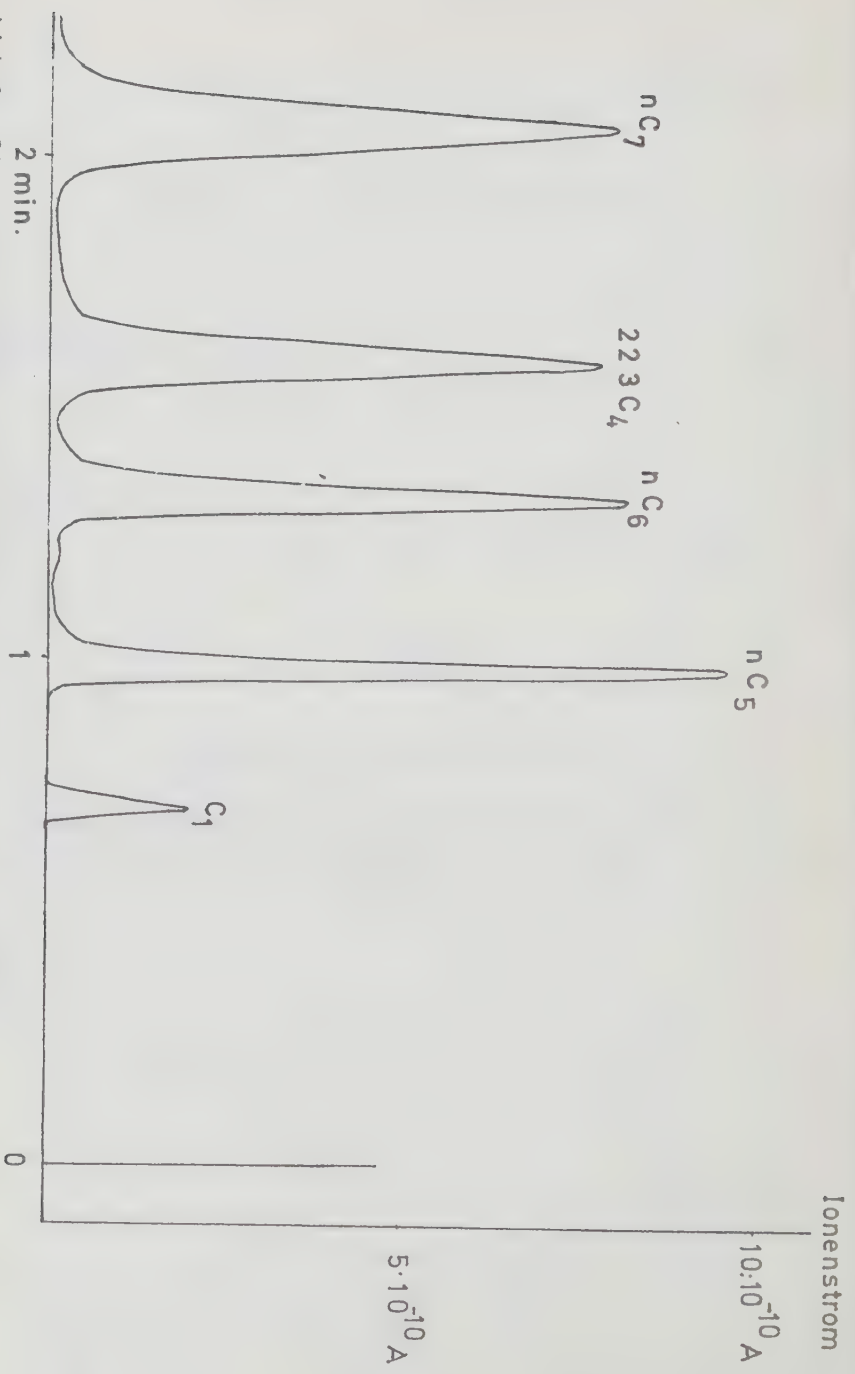


Abb. 8. Chromatogramm der Kolonne I bei etwa $\bar{u}_{opt}$. $T = 100^\circ \text{C}$.
 Bypass: 1:20, $\bar{u} = 4,8 \text{ cm/sec}$.

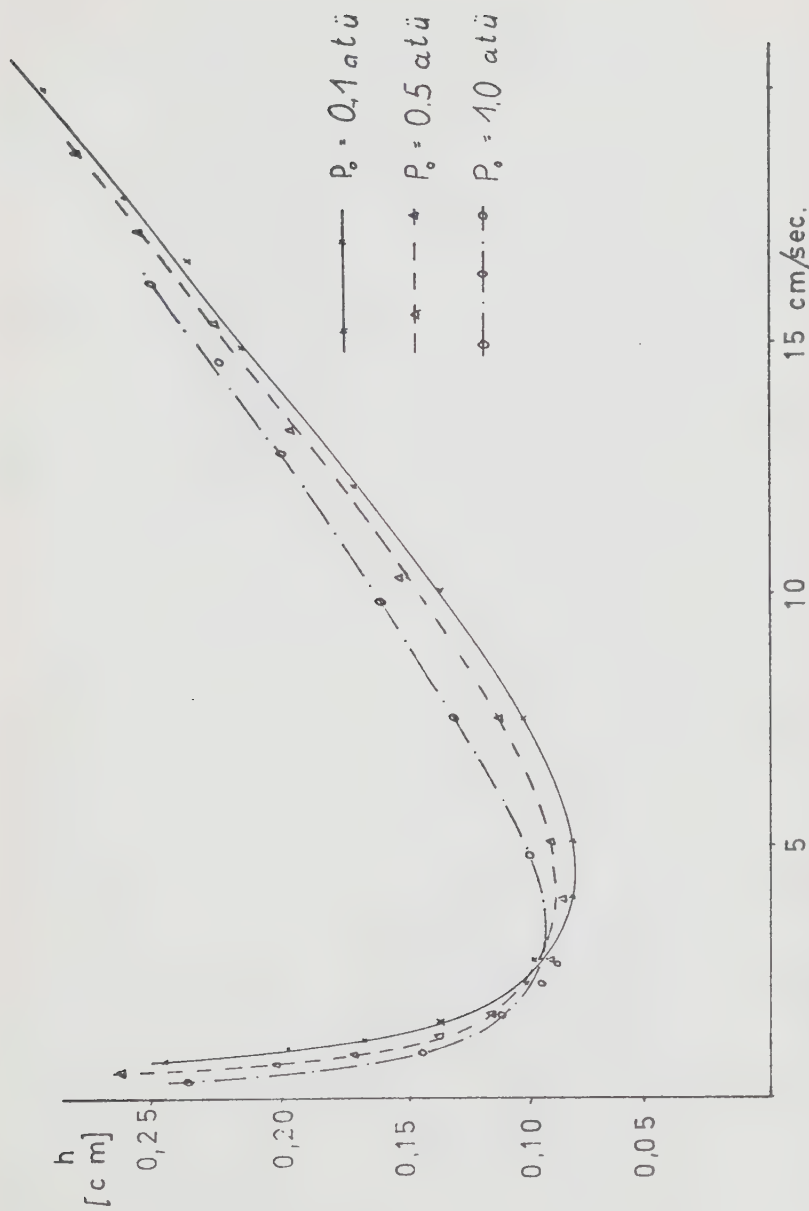


Abb. 9. h gegen u. Kurven für n-Pentan an Kolonne II mit wechs. Ausgangsdruck. Kolonnendaten s. Tab. 10.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a, a'	Konstanten der van-Deemter-Gleichung
b, b'	" " " " "
c, c'	" " " " "
c	Konzentration in der Kolonne
c_0	Konzentration der Probe
$C_1 - C_5$	Konstanten der van-Deemter-Jones-Gleichung
C_g, C_I	Konzentration der mobilen Phase
C_L, C_{II}	Konzentration der stationären Phase
d	Konstante der erweiterten van-Deemter-Gleichung
D_g, D_I	Diffusionskoeffizient der mobilen Phase
D_L, D_{II}	Diffusionskoeffizient der stationären Phase
$D_{eff.}$	effektiver Diffusionskoeffizient
d_f	Filmdicke der stationären Phase
d_p	Partikeldurchmesser der Packung
d_m	Porendurchmesser der Packung
e	Konstante der van-Deemter-Jones-Gleichung
F_I	Volumenanteil der mobilen Phase
F_{II}	Volumenanteil der stationären Phase
h	H.E.T.P., Höhe eines theoretischen Bodens relative Peakbreite
H	Adsorptionseenthalpie
i_d	innerer Durchmesser der Kolonne
j	Martinscher Druckkorrekturfaktor
K	Verteilungskoeffizient Permeabilitätsfaktor
k'	Kapazitätsverhältnis
L	Länge der Kolonne
n	theoretische Bodenzahl
p_0	Kolonnenausgangsdruck
p_1	Kolonneneingangsdruck
$\bar{p}$	mittlerer Kolonnendruck
r	Radius eines Partikels
R	Gaskonstante
t, t'	Zeit während des Chromatogramms
t_0	Zeit der Probeaufgabe
T	Temperatur

u	Geschwindigkeit des Trägergases
$\bar{u}$	mittlere Geschwindigkeit des Trägergases
u_0	Geschwindigkeit des Trägergases am Kolonnenende
V_F	Volumen der Probe
V_R	Retentionsvolumen
w	Peakbreite = $4 \times \sigma$
x	Position der Probe
α	Koeffizient des Massentransportes
α_I	" " " " für die mob. Phase
α_{II}	" " " " für die stat. Phase
β	Faktor im Kopplungsterm von Giddings
γ	Labyrinthfaktor
λ	Packungsfaktor
σ	Varianz des $\bar{h}$ -Wertes
σ_i	Varianz der einzelnen Werte
δ	Abhängigkeitsfaktor der Varianzen

Literaturzusammenstellung

- 1.) A.T. James und A.J.P. Martin; Biochem. J. 50,679 (1952)
- 2.) A.J.P. Martin und R.L.M. Synge; " " 35,1358 (1941)
- 3.) W.A.J. Peters; J. Ind. Eng. Chem., 14,476 (1922)
- 4.) J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg und A. Klinkenberg;
Chem. Eng. Sci. 1956, 5, 271
- 5.) H. Purnell; "Gas Chromatography", New York, (1962)
- 6.) A.I.M. Keulemans; " Gas Chromatography", New York (1957)
- 7.) S. Dal Nogare; "Gas Liquid Chromatography" N. York (1962)
- 8.) C. Giddings in Heftman "Chromatography" N.York (1961)
- 9.) M.J.E. Golay; " Gas Chromatography 1958" Amsterdam
- 10.) C. Giddings und E.N. Fuller, J. Chrom. 7,255 (1962)
- 11.) L. Lapidus und N.R. Amundson; J. Phys. Chem. 1952, 56,984
- 12.) S. Ergun; Chem. Eng. Prog., 1962, 48, 227
- 13.) W.L. Jones; Southwide Chemical Conference, A.S.C. - I.S.A.,
Memphis Tenn., U.S.A. 1956
- 14.) J.J. van Deemter; Gas Chrom.Symp. U.S. Public Health
Service, Cincinnati, Ohio, U.S.A. 57
- 15.) W.L. Jones; " " " " "
- 16.) R. Kieselbach; Anal. Chem., 33, 23 und 806, (1961)
- 17.) W.L. Jones; Anal.Chem. 33, 829 (1961)
- 18.) C. Giddings; Nature 184, 357 (1959)
- 19.) J. Bohemen und J.H. Purnell; "Gas Chrom. 1958" Amsterdam
- 20.) M.J.E. Golay; Nature 182, 1146 (1958)
- 21.) K.D. Gross; Diplomarbeit, Frankfurt 1964
- 22.) R.H. Perrett und J.H. Purnell; Anal.Chem. 34,1336 (1962)
- 23.) K. Hartmann; Promotionsarbeit, Frankfurt/M. 1965
- 24.) I. Halász u. W. Schneider, Anal.Chem. 33, 981, (1961)
- 25.) G. Deininger; Private Mitteilung, Promotionsarbeit,
Frankfurt/M. 1966
- 26.) R. Zurmühl; Praktische Mathematik, Springer Verlag, Berlin,
1965
- 27.) D.H. Desty u. A. Goldup, Preprints of Brighton, (1964)

Lebenslauf.

Am 7. Oktober 1935 wurde ich als Sohn des Oberstfeldmeisters Walter Papendick und seiner Ehefrau Annemarie, geborene v. Stoessel in Königsberg/Pr. geboren.

Aufgrund der Kriegseignisse besuchte ich nacheinander die Volksschulen in Ziechenau/Südostpr., Lenzen/Westpr., Zimmerrau/Bayern und Gronau/Westf.

Ostern 1947 trat ich in das Werner-von-Siemens-Gymnasium in Gronau/Westf. ein, an dem ich zu Ostern 1956 die Reifeprüfung ablegte. Seit dem Wintersemester 1956/57 studiere ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main Chemie. Im Sommersemester 1960 verbrachte ich einen einsemestrigen Studienaufenthalt an der Universität in Wien, nachdem ich vorher das Vordiplom bestanden hatte. Im Juni 1962 bestand ich die mündliche Diplomprüfung. Meine Diplomarbeit über das Thema "Synthese von heterocyclischen Fünfringen" fertigte ich unter Anleitung von Professor Dr. Th. Wieland im organischen Institut an. Anschließend begann ich meine Doktorarbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Professor Dr. I. Halász am Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. I. Halász, danke ich für die Themenstellung und die Hilfsbereitschaft, die er mir während meiner Arbeit entgegenbrachte. Besonderen Dank schulde ich dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. H. Hartmann, der die Arbeit durch die Mittel des Instituts förderte. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Des weiteren sage ich meinen Dank Herrn Dipl. Phys. G. Deininger für viele wertvolle Anregungen beim Bau der Apparatur und der Mithilfe bei den Messungen mit dem Lumiskript.

